

Title	高透磁率磁性材料の物理的処理とその磁氣的性質との関係(Dissertation_全文)
Author(s)	服部, 周三
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1961-04-28
URL	http://dx.doi.org/10.14989/161924
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

高透磁率磁性材料の物理的处理と
その磁氣的性質との關係

服 部 周 三

昭和 3 5 年 1 0 月

高透磁率磁性材料の物理的処理
とその磁氣的性質との關係

服 部 周 三

昭和 3 5 年 1 0 月

DOC
1960
22
電気系

電気および電子工業の著しい発展とともに高性能の磁性材料が要求されてきた。高性能の磁性材料の試作条件を確立する目的で高透磁率金属磁性材料の物理的処理と磁氣的性質との関係について研究を行った。

本論文はこの研究成果をまとめたものであって、その概要は次のようである。

- (1) 「第1章 総論」では、まづ本研究の目的を明らかにし、高透磁率磁性材料に要求される諸性質とこれに与える影響因子を概観した。ついで本研究の内容をこれら影響因子と対比しながら本研究の概要を述べている。
- (2) 「第2章 高透磁率磁性材料の製造法と磁性との関係について」では、高透率磁性材料の製造における真空溶解による物理的性質の改善と熱処理における雰囲気水素の効果について述べている。

$10^{-5} \sim 10^{-6}$ mm Hg の高真空中で溶解、鋳造できる小形真空溶解炉を考案・試作し、これを用いて真空溶解した磁性材料はピンホール不純物が著しく減少する。この結果、加工性が改善されて高周波用薄板（0.005 mm 厚程度）までの圧延加工が容易となり、磁氣的性質は高純度水素中の熱処理との組合せにより著しく向上することができた。

高透磁率材料が高性能を出すためには、歪取りおよび純化熱処理として高純度乾燥水素中での高温処理が必要であることを明かにし、この目的を達するため、露点 -40°C 程度の水素中で常用 1300°C の半連続水素焼鈍炉を考案・試作した。これを用いて Mo パーマロイの試作を行ない、高温熱処理における雰囲気水素の純度の磁性への影響を調べた。この結果水素の純度は高透磁率特性に敏感な影響をおよぼすことが確かめられ、保磁力： $H_c = 0.0038 \text{ Oe}$ のすぐれた特性を得ることができた。

- (3) 「第3章 Ni-Fe 系合金の磁性と再結晶組織」では結晶方向性配列によって角形ヒステリシス特性を示す異方性 50 パーマロイの試作条件と、電気抵抗を高める目的で第3元素添加による異方性 50 パーマロイの磁氣的性質への影響および強冷間圧延した 36～100% Ni-Fe 合金の磁性と再結晶組織との関係について述べている。

すぐれた角形ヒステリシス特性の異方性 50 パーマロイを得るには、約 0.2～0.3% Mn を添加し、約 99% 冷間圧延の後、約 1100°C 、2 時間程度の急熱・急冷処理が最適であることを明確にした。この場合、Mn 添加は、従来の脱酸、脱硫効果のほかに、Mn が角形ヒステリシス特性を示す立方組織が、再結晶組織として、容易にあらわれ、立方組織がこわれる二次再結晶温度を高くする効果のあることを見出した。

異方性 50 パーマロイ に 3 % 以内の Mo , Cr , Cu を添加して固有抵抗が高くなり、かつ、約 1000°C の急熱、急冷熱処理で残留磁束: B_r と飽和磁束 B_s の比が 90 % 以上のすぐれた角形ヒステリシス特性を得た。

強冷間圧延した面心立方格子型の 36 ~ 100 % NiFe を適当に熱処理すると立方組織が得られるが、その完全性、出現の温度範囲におよぼす Ni 量の影響を明確にし、さらにその磁性が同じ立方組織であっても、結晶磁気異方性、および磁歪常数の大小関係によって異なり、角形ヒステリシス特性が 45 ~ 50 % NiFe においてのみ現われることを明確にした。さらに強冷間圧延 NiFe 合金の高温熱処理を行い、結晶粒の著しい粗大化をおこさせて、磁性が改善されることを確かめ、とくに、高抵抗で Ni 量の低い 36 % NiFe が約 70 % Ni パーマロイに匹敵する低損失特性 ($H_c = 0.024^\circ\text{e}$) を示すことを見出した。

- (4) 「第 4 章 珪素鋼の磁界冷却効果」では 0 ~ 8 % SiFe の磁界冷却効果について述べている。

3 ~ 7 % SiFe はその素材の純度によらず、磁界冷却によってヒステリシス・ループは角形となり、透磁率は増大し、6 ~ 7 % SiFe で極大を示して 200,000 に達した。

磁界冷却効果によって発生する単軸磁気異方性エネルギーを求め、約 5 % SiFe で極大を示し、約 500 erg/cc であった。7 % SiFe で磁界中徐冷すると、このエネルギーは、殆んど 0 となる。これらの結果は、 SiFe における磁界冷却効果の機構が方向性規則配列の理論によって説明できることを示している。

磁界冷却した SiFe の角形ヒステリシス特性は B_r が B_s の 60 % 程度で、磁界冷却したパーマロイの B_r/B_s がほぼ 1 に近いのと異なり、結晶粒の大きい無垢の鉄の場合と似ている。これは結晶磁気異方性が発生する単軸異方性より優位であることに起因し、マイナーヒステリシス・ループおよび磁区模様の観測からも確かめられた。また、角形ヒステリシス・ループの下降曲線の磁化に遅れがあることを見出し、この遅れが磁壁移動に伴う渦電流効果によるものであることを確かめた。

- (5) 「第 5 章 試料形状による磁化曲線への影響」では各種の高透磁率材料とくに試料の厚みと結晶粒の大きさの磁化過程への影響について述べている。

すなわち 多結晶材料の一般的な性質として試料の厚み、および結晶粒の大きさが小さい程、保磁力: H_c , ヒステリシス損: W_h が大きく透磁率は低下する。またヒステリシス・ループの角形のものはまる味を帯びて B_r は下がる。そして磁性への影響は、結晶粒の大きさが厚みより直接的であって、厚みの影響は結晶粒の大きさを左右する因子として現われることを確かめた。

この磁性に対する結晶粒の大きさの影響は結晶磁気異方性エネルギーの大きい程著しい。 H_c と結晶粒の大きさの逆数との間には、どの材料についても直線関係が認められ、その傾斜は結晶磁気異方性常数 K の平方根 \sqrt{K} に比例することを見出した。これらの結果は、幾何学的形状によって磁区構造がことなるため、これについての考察を行い、実験結果の定性的な説明を与えた。

(6) 「第6章 結言」では、研究結果を総括し、その意義を述べて結んでいる。

以上のごとく高透磁率性材料の物理的処理による磁氣的性質の関係を明らかにし、高性能の磁性材料の試作条件を確立することができた。これらの結果は、電気および電子工業における磁性材料の発展に大きな寄与をなしつつあるものとする。

高透磁率磁性材料の物理的处理 とその磁氣的性質との関係

目 次

才1章	総 論	9
才1.1節	本研究の目的	9
才1.2節	高透磁率磁性材料の諸性質とこれに影響を与える諸因子	9
才1.3節	本研究の概要	11
才2章	高透磁率磁性材料の製造法と磁性との関係について	13
才2.1節	真空溶解による物理的性質の改善	14
2.1.1	真空溶解・鑄造の利点	14
2.1.2	小型真空溶解炉の試作	16
2.1.3	真空溶解による諸性質の改善	22
才2.2節	熱処理雰囲気としての水素の効果	26
2.2.1	水素中熱処理の意義	26
2.2.2	半連続水素焼鈍炉の試作	28
2.2.3	熱処理雰囲気水素の純度と磁性	37
才2.3節	む す び	40
才3章	NiFe 系合金の磁性と再結晶組織	43
才3.1節	異方性50パーマロイの試作条件	43
3.1.1	異方性50パーマロイの磁性と各種試作条件との関係	44
3.1.2	磁性におよぼすMn含有量の影響	51
3.1.3	異方性50パーマロイの再結晶組織	56
3.1.4	実験結果の考察	62
才3.2節	異方性50パーマロイへの才3元素添加による磁氣的性質への影響	67
3.2.1	試料および実験方法	67
3.2.2	実験結果	68

3.2.3	実験結果の考察	72
才3.3節	強冷間圧延 NiFe 合金の磁性と再結晶組織との関係	73
3.3.1	試料および実験方法	74
3.3.2	実験結果	74
3.3.3	実験結果の考察	85
才3.4節	む す び	89
才4章	珪素鋼の磁界冷却効果	91
才4.1節	試料および実験方法	91
才4.2節	実験結果とその考察	94
4.2.1	磁界冷却した SiFe の磁性	94
4.2.2	磁界冷却した SiFe の磁化過程	102
才4.3節	む す び	109
才5章	試料形状による磁化曲線への影響	111
才5.1節	試料および実験方法	111
才5.2節	実験結果とその考察	112
5.2.1	試料の厚みと結晶粒の大きさとの関係	131
5.2.2	磁性と試料厚みおよび結晶粒の大きさとの関係	132
才5.3節	む す び	138
才6章	結 言	140
	謝 辞	143
	文 献	144

第 1 章 総 論

第 1.1 節 本 研 究 の 目 的

高透磁率金属磁性材料は古くから研究され、かつ、実用されてきたが、電気および電子工業の著しい発展とともに、高性能の磁性材料が要求され、その利用面も拡大されてきた。磁性材料の進歩は磁気の基礎的研究とそれに基づく製造技術的な面の系統的な研究とによってはじめて期待されるものである。この観点から高透磁率または、軟質金属磁性材料の物理的処理による磁気現象への効果を明らかにし、これをもとにして要求される高性能の磁性材料の試作条件を確立する目的で本研究を行った。

本論文はこの研究成果をまとめたものである。本章では本論にさき立って高透磁率磁性材料の諸性質に対する一般的要求と、これら諸性質におよぼす影響因子について概観し、続いて本研究の概要を述べる。

第 1.2 節 高透磁率磁性材料の諸性質と

これに影響を与える諸因子

高透磁率磁性材料に要求される性質は、その利用に応じてことなるのは勿論であるが、一般につきのようである。すなわち、透磁率 μ が高く、保磁力 H_c 、ヒステリシス損 W_h の小さいことが必要である。使用の目的、使用磁化範囲などに応じて、初透磁率 μ_0 が大きいこと、最大透磁率 μ_m の大きいこと、飽和磁束密度 B_s または使用する最大磁束密度 B_m の大きいことが要求される。高透磁率材料の大部分は交流、ことに最近では周波数の高い領域で用いられるので、うず電流損はじめその他の交流損の小さいことが必要であるので、材料の固有電気抵抗 ρ が大きいこと、また薄い板あるいはテープに加工容易なことが必要となる。さらに、最近では磁気増巾器、メモリー装置、磁気開閉器などの非直線特性を利用する分野では、前述の要求のほかに残留磁束密度： B_r が大きく、磁気ヒステリシス・ループが角形性であることが要求される。以上のように、多くの要求事項があるが、使用目的に応じ、経済的な要求をも考慮して何れの性質に重点をおくべきかをきめ、それに最適な材料の使用・開発につとめなければなら

らない。

磁氣的諸性質にはその原子構造と関係する内部磁化の問題に直接関連のある飽和磁気、キュリー温度などがある。これらの性質は合金組織などによって僅かに変化するのみで、加工や熱処理などの物理的処理には、大きく影響されない。一方、外部磁界によって全体の磁化が変化する磁化過程に¹⁾関係のある透磁率、保磁力などがある。これらは磁化過程によって決まるものである¹⁾ので、磁化機構から大さなどを考察することができる。

強磁性材料は多くの磁区からなり、磁化過程は磁壁移動ならびに磁区内の磁化ベクトルの回転によって起こる。従って、磁化過程に¹⁾関係する諸性質は、この磁区の動きの難易によって決まる。磁区の動きに対して、結晶磁気異方性、磁歪による内部歪力などは束縛の原因となる。また、材料内部に存在する空孔、夾雑物、内部応力、結晶粒界も高透磁率材料の磁化過程で主として起こる磁壁移動に対する妨害物と考えられる。従って、前述の諸性質を要求される高透磁率材料は、磁歪ならびに結晶磁気異方性がともに小さいことが望ましい。また、技術的な種々の物理的処理によって、前記の妨害物を除去することが必要となる。このような μ 、 H_c 、 W_h などは、合金組成は勿論、同じ材料でも材料内部の相、不純物、歪、結晶構造および組織等の諸因子に敏感で、当然これらの因子に変化をおよぼす製造過程、熱処理などの物理的処理に大いに影響される。

本論文で述べる物理的処理とは磁性材料の使用素材の前処理、溶解法および使用目的に応じた加工、成形法ならびに熱処理の一連の処理をさす。これらの物理的処理の磁性への影響については、¹⁾学術的および技術経験的に数多くの調査、研究が行われているが、高透磁率材料の磁性に対する諸事項を次に列記する。

- (a) 不純物の存在は前述のように磁性を悪くするので素材の吟味、真空溶解、アルゴンまたは水素中溶解、還元雰囲気または真空中の高温熱処理を施して除去につとめる。
- (b) 加工および相変化によって生じた歪は磁性を悪くするため、歪取り焼鈍を行う。
- (c) 材料内部の組成の不均一、偏析などの不均一を除くため、均一化焼鈍を施す。鍛造もこれに有効である。
- (d) 磁壁移動に対する結晶粒界の作用を減少するため、熱処理により結晶粒の粗大化をはかる。
(例：珪素鋼のスキンパス)。
- (e) 磁界中冷却により磁区固着がおこって、磁区方向性を与える。加えた磁界方向の透磁率は増大し、ヒステリシス・ループは角形となる。(例：パーマロイ、パーミンバー、OP磁石)。
- (f) 多結晶材料を適当な冷間加工と再結晶熱処理とを組合せて、その結晶粒の容易磁化方向を使用方向に揃えるように結晶方向性をもたせる。(例：方向性珪素鋼、異方性50パーマロイ)。

(g) 磁性材料の磁区構造は結晶粒界、試料表面等を含めた材料の幾何学的寸法によって決定されるから、試料形状、結晶組織、結晶粒の大きさなどによって磁性が影響される。(例：薄板および薄膜材料、単磁区磁石)。

このほか、多くの因子とそれを制御する処理法があるが、実用材料では、これらが相互に関連し合って、その特性を決定する。本研究ではこれらの影響因子の主なるものを取り上げ、物理的処理による磁化過程への効果を実験、考察し、高性能の高透磁率材料の試作条件を確立した。

第 1.3 節 本研究の概要

高透磁率磁性材料の物理的処理とその磁氣的性質との関係を明らかにするために行った研究であって、本研究の主体は第 2 章から第 5 章にあり、以下にその概要を述べる。

「第 2 章 高透磁率材料の製造法と磁性との関係について」では、高透磁率材料の製造における溶解法と高温熱処理における雰囲気の影響をとりあげる。溶解については試作した真空中溶解・鋳造装置を用いた材料の諸性質を大気中溶解の場合と比較検討して、いかに改善されるかを述べている。熱処理雰囲気の影響については、試作した高純度水素雰囲気中で高温熱処理し得る半連続水素電気炉を説明し、Mo パーマロイの磁性におよぼす使用水素の純度の影響を明らかにしている。(前節(a), (b), (c)および(d)に対応)。

「第 3 章 NiFe 系合金の磁性と再結晶組織」では結晶の方向性配列によって角形ヒステリシス特性を示す 50% NiFe 合金の試作条件を明らかにし、さらに、Mn 添加による磁性への影響、ならびに試料テープ厚みによる再結晶組織への影響を実験・検討した。また 50% NiFe 合金の電気固有抵抗を高める目的で添加した第 3 元素の磁性および結晶組織への影響について実験結果を報告する。あわせて面中心立方格子型の 36~100% NiFe 合金の再結晶組織とその磁性との関連について述べ、角形ヒステリシス性に対する条件を検討する。(前節(f)に対応)。

「第 4 章 珪素鋼の磁界冷却効果」では高純度および市販素材を使用した 0~8% SiFe 合金の磁界冷却効果を述べて磁界冷却効果による単軸異方性エネルギーと Si 含有量との関係を説明する。(前節 (g) に対応)。

「第 5 章 試料形状による磁化曲線への影響」では、各種高透磁率材料について系統的な試料形状とくに試料の厚みと結晶粒の大きさの磁化過程への影響を明かにし、これが高透磁率材料に共通した性質であることを確めた。(前節(h)に対応)。

最後に「第 6 章 結言」として研究成果を総括してその意義を述べて結ぶ。

12 項欠

才 2 章 高透磁率磁性材料の製造法と磁性との関係について

高透磁率材料の透磁率・保磁力などの磁氣的性質は材料内部に存在する磁区の動きの難易によつて決まる。この磁区の動きに対して、結晶磁気異方性，磁歪による内部応力などは束縛の原因となり、材料内の空孔、夾雑物、内部歪、結晶粒界などは磁壁移動の妨害となつて、磁性を低下させる。

材料の透磁率，保磁力などの磁気特性を不純物，内部歪などに関連して定量的に算出することは甚だ困難な問題である。これに関する理論は古くから検討され、ことに最近の磁区理論²⁾によつて著しく進歩をとげた。Becker³⁾ および Kersten⁴⁾ は磁壁移動による磁化過程では、磁壁の移動が材料内部に存在する内部歪によつて影響され、その内部歪が材料内で正弦波的に分布していると仮定して次の関係を導いた。

$$\text{初透磁率: } \mu_0 \sim \frac{I_s^2}{\lambda \sigma_i}$$

$$\text{保磁力: } H_c \sim \frac{\lambda s \sigma_i}{I_s}$$

ここで I_s は飽和磁気， λs は飽和磁歪常数， σ_i は内部応力である。

また Kersten⁵⁾ は夾雑物が格子状に規則的に分布し、磁壁がその位置にあるときは、夾雑物に相当する面積だけ、磁壁の表面エネルギーが減少すると考えて、

$$H_c \sim \frac{K \delta V_i^{\frac{3}{2}}}{I_s d}$$

の関係に導いて、多くの実験結果と比較検討している。ここで K は結晶磁気異方性常数， d は不純物直径， δ は磁壁の厚み， V_i は夾雑物の占める体積の割合である。さらに Néel⁶⁾ は夾雑物に關係するエネルギーが大きな寄与を与えることを指摘し、この考え方を進めて、

$$\text{Fe に対して} \quad H_c = 360\alpha + 2.1V$$

$$\text{Ni に対して} \quad H_c = 97\alpha + 330V$$

を導いた。ここで α は夾雑物の占める体積の割合， V は大きい内部歪力 σ_i によつて支配さ

一般的にみて真空溶解の利点は、つぎのようになる。すなわち、

- 1) 金属中に溶解しているガスの除去(脱ガス, ピンホール, ブローホールの除去)。
- 2) 金属とガスとの化合物の生成阻止およびある程度の解離(酸化防止, 脱酸)。
- 3) 精製(蒸気圧の高い不純物の除去)。
- 4) 適当な⁸⁾ 鑄造法により収縮孔を僅少に止めることができる。

これらの結果として、一般に導電性および密度が増加し、加工性、磁性などが改良される。

しかし、金属をただ真空中で溶解してそのままのつぼ中でかためただけでは、次のような不都合がでてくる。すなわち

- 1) 大きな収縮孔が生じ易い。
- 2) 結晶粒が著しく粗大化して、後の加工が困難になる。

3). 偏析をおこし易い。

これらはある程度適当な方

7) 法によつて避けられる。す

なわち、溶湯をその下部か

ら徐々に冷却して凝固し、

収縮孔を減少する。さらに

外部から振動を与えて結晶

をある程度微細化すること

ができる。しかし、合金の

場合に比重の著しく異なる

金属間では、偏析は避けら

れない。従つてこれらの欠

陥を除くには鑄造によるの

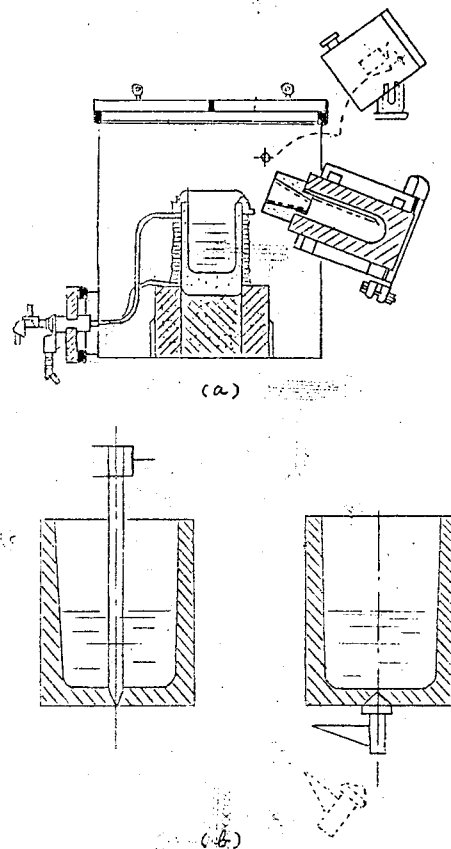
がよく、また、鑄造の場合

も、上述の欠陥を除く諸方

法を併用するのが望ましい。

従つて、真空溶解に際し

ては、その利点を十分に生かすため、真空中で鑄造し得る機構をも考慮しなければならない。



第2.1.1図 真空中における鑄造法

(a) 容器全体を傾倒して鑄造する方法

(b) るつぼの下部の栓を外してその直下に

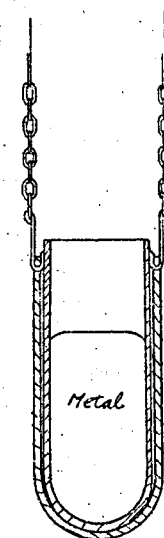
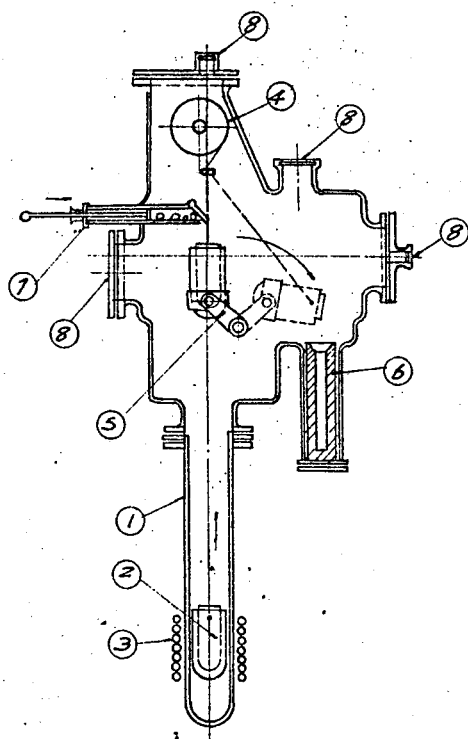
ある鑄型に鑄込む方法。

(Plug method)

9)
2.1.2 小型真空溶解炉の試作

従来の真空溶解・鋳造方式には大別して2種類ある。その第1は高周波加熱コイル、炉体および鋳型が槽中にあり、容器全体を転倒して鋳造する方式で、第2はるつぼの底部に耐火物の栓をしておき、金属が溶解したときに、外部から栓を外して、直下の鋳型に流し込む方式である。第2.1.1図はこれらの方式を示している。

前者は充分な強度をもつ機構にしうるので比較的大量の溶解に適し、工業的に広く用いられている。しかし、炉体および高周波コイル保持耐火物などから多量のガスを発生するので到達真空度はたかだか $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mm Hg 程度である。また高周波電源によるときには、真空放電の



第2.1.3図 ルツボの懸垂法

第2.1.2図 本真空溶解炉の構造。(1)石英管、(2)ルツボ
(3)加熱コイル、(4)滑車 (5)回転機構、(6)鋳型、
(7)添加機構 (8)透視窓。石英管の外壁から金属を溶解し、
ルツボを上部吊り上げて回転して鋳造を行う。更に金属を
途中で添加する事が出来る

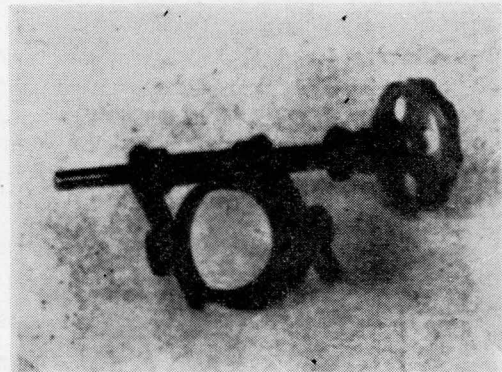
障害を避けるため、 $200 \sim 400V$ 、 $1000 \sim 2000$ サイクル程度の低周波、低電圧電源を必要とする。

後者の方法は加熱コイルを外部におき、ガス発生部を少くして真空度を高め得るが、溶解金属を栓で支持しているため、耐火物の強度の点からカーボン耐火物を使用し得る場合に限られ、 CO の混入を極度に嫌う高透磁率材料の溶解の場合には適しない。

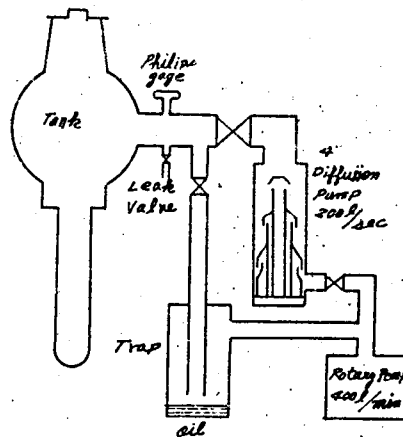
(1) 研究室用小型真空溶解炉の試作

従来の真空溶解炉の欠点を考慮して、溶解量約 1 Kg 程度の研究室用小型真空溶解炉を試作した。加熱は高周波誘導方式を用いた。第 2.1.2 図はこの機構を示すが、外部加熱で溶解し、懸垂・回転により鑄造する方式を考案した。真空に保れた石英管①の中で滑車④から吊下げたるつぼの中の金属②を外部から高周波加熱コイル③により溶解する。溶解後、滑車によりつぼを上部にまき上げ、回転機構⑥によりつぼを転倒して鑄型⑦に鑄造する。溶解の途中で、原料を添加する必要があるときには、つぼを巻き上げて押出式添加機構⑧の添加口の直下に近づけ、予め添加筒の中に入れた原料をレバーを押し、ピストン式に押出して順次添加し得る。以上の操作はすべて透視窓⑨によつて外部から行う。この装置のすべての可動部分にはウィルソンシールを使用した。石英管には、ゴムパッキングでフランジに取り付け、フランジとともに真空槽から取り外しができる。石英管は外径 $7 \sim 9\text{ cm}$ 、長さ 50 cm である。つぼの懸垂法を第 2.1.3 図に示すが、つぼは 2 重にして外側つぼの孔に約 2 mm 直径の $3\% \text{ MoFe}$ 合金線の鎖（約 5 cm ）をかけ、その上部は 2 本のステンレス撚り線で吊した。この鎖線は加熱しても脆化せず、十分に使用に耐える。つぼの回転部分はつぼの寸法に応じて皿の大きさ、および鑄型との相対位置を調整し得る機構で第 2.1.4 図に示してある。

排気^系は第 2.1.5 図に示すが、真空槽容積約 25 l で回転ポンプ 400 l/min 、 4 inch 油拡散ポンプ 200 l/sec を用いている。排気管は 3 inch パイプを使用し、荒引パイプの途中に油入りトラップを設けて、荒引きの際、つ



第 2.1.4 図 つぼの回転機構
つぼを受ける部分はつぼの長さに応じて腕の長さを変化し得る。

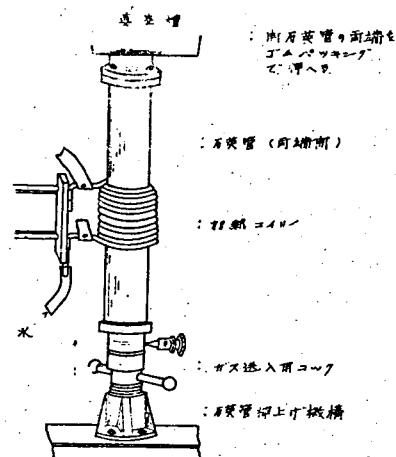


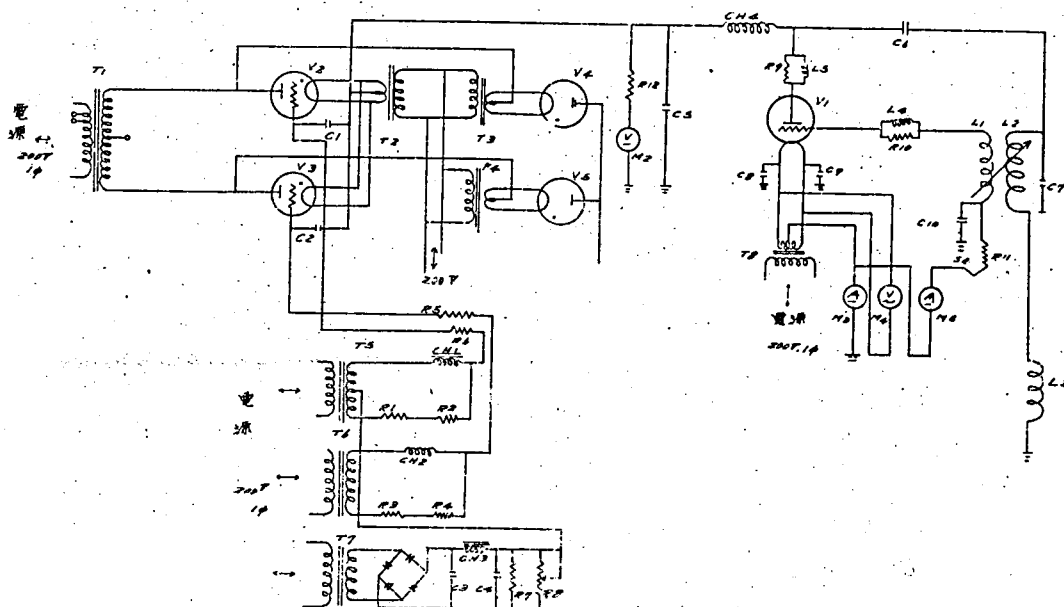
第2.1.5図 真空系配管図。バイパスに油入りトラップを設け荒引きに際して金属粒子がポンプに吸込まれるのを防止する。

つぼの破片、突沸または蒸発による金属粒等が回転ポンプに入るのを防いでいる。真空計はフィリップス・ゲージを用いた。真空槽にマクレオード・ゲージをつけて、フィリップス・ゲージを校正したが、その取り付け位置における誤差は殆んど認めなかつた。なお、真空溶解のほか、アルゴンあるいは水素中溶解ができるように第2.1.6図に示すように、両開き石英管を上下のフランジのゴム・パッキングで抑えるように下部のねじで押しつける。ガスは下部のガス注入口より入れる。

溶解電源は、高周波誘導加熱方式で真空管発振器を用いている。出力5kW・周波数 約450 KCである。その出力は発振管8T11の陽極電圧をサイラトロン4G 63を用いてサイラトロン制御することにより、相当微細に調節できる。これによつて、熱衝撃によるつぼの破損を防止し得る。発振器の配線図を第2.1.7

第2.1.6図 ガス中溶解に供ける石英管挿入装置





第 2.1.7 図 真空溶解炉用高周波発振器回路図

図に示す。

なお、装置全体の外観を第 2.1.8 図
に示している。

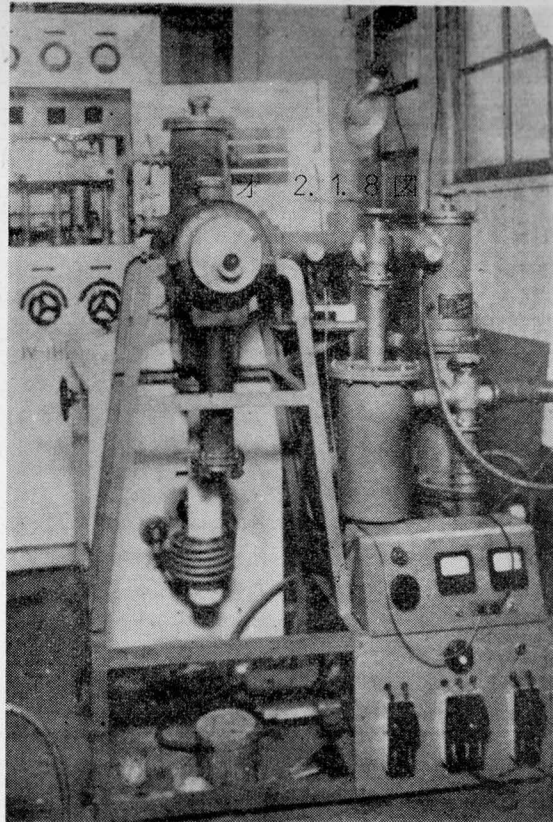
2.1.7 図 別表			
記号	名 称	記号	品 名
G1, C2	真空管用高周波コンデンサ	M5	電圧電圧計
C2, C4	真空管用高周波コンデンサ	R1, R2	抵抗器
C5	真空管用高周波コンデンサ	R3, R4	抵抗器
C6	真空管用高周波コンデンサ	R5, R6	真空管用高周波コンデンサ
C7	真空管用高周波コンデンサ	R7	真空管用高周波コンデンサ
C8, C9	真空管用高周波コンデンサ	R8	真空管用高周波コンデンサ
C10	真空管用高周波コンデンサ	R9	真空管用高周波コンデンサ
CH1, CH2	真空管用高周波コンデンサ	R10	真空管用高周波コンデンサ
CH3	真空管用高周波コンデンサ	R11	真空管用高周波コンデンサ
CH4	真空管用高周波コンデンサ	T1	真空管用高周波コンデンサ
L1	真空管用高周波コンデンサ	T2	真空管用高周波コンデンサ
L2	真空管用高周波コンデンサ	T3, T4	真空管用高周波コンデンサ
L3	真空管用高周波コンデンサ	T5, T6	真空管用高周波コンデンサ
L4	真空管用高周波コンデンサ	T7	真空管用高周波コンデンサ
L5	真空管用高周波コンデンサ	T8	真空管用高周波コンデンサ
M1	真空管用高周波コンデンサ	V1	真空管用高周波コンデンサ
M2	真空管用高周波コンデンサ	V2, V3	真空管用高周波コンデンサ
M3	真空管用高周波コンデンサ	V4, V5	真空管用高周波コンデンサ

(2) 試作溶解炉の実施結果

試作以来、研究用の金属材料の溶解を行ってきたが、機構および真空系などに関して予期以上の成果をおさめた。

(a) 機構：巻き上げ、回転機構による鑄造操作時間は約15秒で予め調整しておけば殆んど確実に鑄造できる。添加機構も添加量が約100g以下で添加物の形がとくに不適當でない限り、添加し得る。るつほの懸垂法は溶解電源によつて適当な種種の方法が考えられるが、本装置では、前記の方法で充分であつた。外側るつほはとくに機械的強度の強いものがよいが、シャモットるつほで充分使用できる。透視窓は金属が蒸着するので正確な測温はむつかしいが、シャッターをつけて、なるべく蒸着を少くした。操作を行う点では全く支障はない。真空中鑄造では溶湯と鑄型との溶着が鑄口で起り易いので鑄型の口に耐火物の鑄口をつけてこれを防いだ。この鑄口は熱容量があるため、鑄込みによる収縮孔を防ぐ役割をも果している。

(b) 真空度：溶解鑄造の一操作の所要時間は通常30分～2時間で、この程度の時間で 3×10^{-5} mmHg 程度の高真空中での溶解鑄造が可能で、溶解時に到達し得る真空度は約8時間で 8×10^{-6} mmHg に達した。第2.1.9図に溶解の時間－真空度曲線を示す。これらの結果から溶解量および装置の規模に対して真空ポンプの容量はほぼ適當である。鑄造時には第2.1.9図(b)に示すように真空度が 10^{-5} mmHg から 10^{-3} mmHg 近くまで低下することが多い。この原因として、(1) 鑄造時に溶解金属を真空槽に持つて来るので槽が加熱されてそれからガスが放出される。(2) 鑄型およびその周辺が加熱されてガスを放出する。(3) 溶湯の脱ガス不完全のために鑄造の際ガスを放出する。と考えられる。これらの対策として、①真空槽中に約700^Wのヒ-



第2.1.8図 真空溶解・鑄造装置の外観

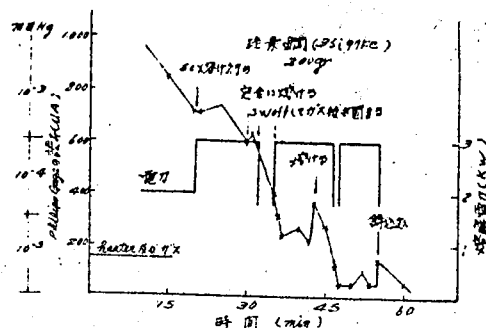
ターを設けて溶解前に真空槽を加熱する。②鋳型を真空槽に入れる前に充分加熱する。もちろん鋳型の内面は清浄に保つが、このため鋳肌がきれいになる。③金属のガス溶解度は高温で急激に増加するため、溶解の途中で数回凝固して脱ガスを行う。さらに溶解途中でつぼを真空槽中につり上げ、鋳込む寸前の状態まで傾けて凝固させ、金属の脱ガスと真空槽の脱ガスを同時に行っている。第2.1.9図(c)はこのような操作を3回くり返した場合であるが、この場合でも真空度は $3 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ から $3 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ まで低下する。

1回の溶解で、蒸発により減少する金属量は、金属によつてこととなるが、磁性材料関係では総量の約1~2%であり、これが石英管および真空槽に蒸着する。このため真空槽内部の表面積が著しく増大し、多量のガスを吸着するので時々、これをおとす必要がある。

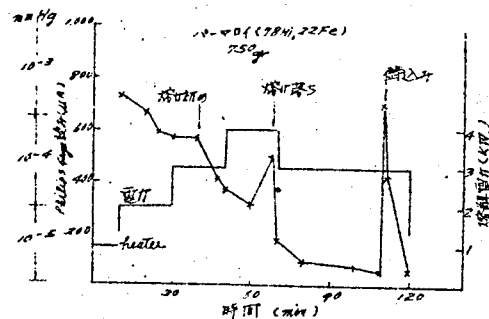
石英管はことに蒸着が著しいので、毎回ワイヤ・ブラシで剝し、また、強酸で清浄にしている。

(c) 溶解中の真空放電

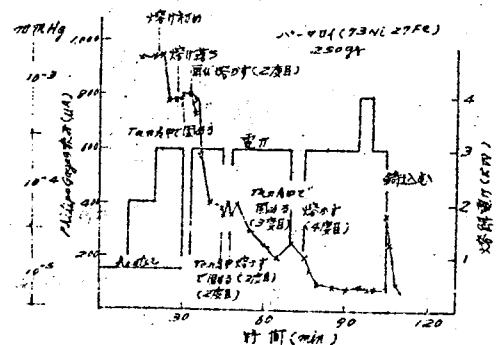
$10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$ の真空では石英管および真空槽内にガス放電がおこる。真空度がよくなり $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$ の高真空になるとこの放電は止む。これは、高周波電磁界が、残存する気体分子を励起して電離作用がおこり、 $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$ 程度で、電離イオン化が持続して放電が続くが、これより気体分子の少ない圧力下では、放電を続けるだけのイオン化が起らない



(a) 溶解時にける時間-真空度曲線



(b) 溶解時にける時間-真空度曲線。鋳造終了、真空度を著しく低下した。



(c) 溶解時にける時間-真空度曲線。鋳造終了、真空度を著しく低下した。

第2.1.9図 溶解時にける 時間-真空度曲線

10)
ためである。従つて放電の持続している場合には、与える電力は残存気体のイオン化すなわち放電に大部分が消費され、金属試料の加熱に入る電力は極めて少くなる。従つて、ガス放電がおこつた場合には、入力を下げて、放電を止め、充分真空度がよくなつてから、入力を上げることが必要となる。

一方、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$ の高真空中で、金属が溶解した状態となると、その湯面は光輝を放つて放電する。これは湯表面に存在するイオンまたは溶解金属から放射された電子が高周波電磁界によつて蒸発した金属蒸気を励起して放電¹⁰⁾させるためである。このため、湯面の温度は著しく高くなり、さらにこの放電が持続して、電氣的負荷が増して、電力がこれに集中する。従つて、素材が溶つぽの途中にひつかかつて溶けおちずに止まるいわゆる「棚」(Bridge)が溶けおち溶解が容易になる。しかし、この場合には、湯面の温度上昇が甚しく、また、浮遊スラグとの反応のため溶つぽが痛み易くとくに湯面でいちじるしい。従つて、溶解金属に適した安定な溶つぽを使用する必要がある。純 Fe の場合は純アルミナ質、他の磁性材料の金属ではシヤモット系溶つぽで支障がない。また合金をつくる場合には高温になるため、成分比の狂うおそれが大きいので、金属放電を起さないように注意する必要がある。

2.1.3. 真空溶解による諸性質の改善

真空溶解によつて充分脱ガスされた金属は、一般にガス含有量が減少し、その結果、加工性その他の性質が著しく改善される。Stauffer 等は真空溶解した Cu に関して、脱ガス時間が長いほど、比重が増加することを報告し、また同時に電気伝導度、熱伝導度および展延性が増加することを述べている。¹¹⁾

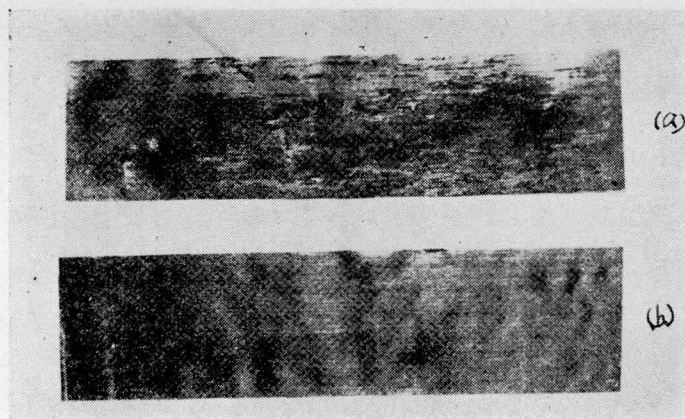
磁性材料に対する真空溶解による磁性の改善は磁性が不純物に極めて敏感に影響されるだけに他の性質より効果がある。試作した真空溶解炉で多くの実験試料を作つて来たが、真空溶解によつて改善された諸性質について述べる。

(a) 純鉄のピンホールを電子顕微鏡で観察したが、大気中溶解の場合は直径約 $2 \sim 3 \mu$ の孔が 0.01 mm^2 に $2 \sim 3$ 個認められる。これに対して、 $2 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ の真空中で溶解したものは、孔の大きさは大体同じ程度であるが、 1 mm^2 に 1 個程度しか認められない。すなわちピンホールの数は約 $1/200$ に減少している。しかも、空气中溶解の場合は、その孔にはほぼ 1 気圧のガスで充たされているのに対して後者では減圧されたガスであるから、実質的なガス含有量は極めて低い。

(b) 分光分析の結果によれば、真空溶解により Fe 中の Al, Ca, Pb, P, C, Si, また

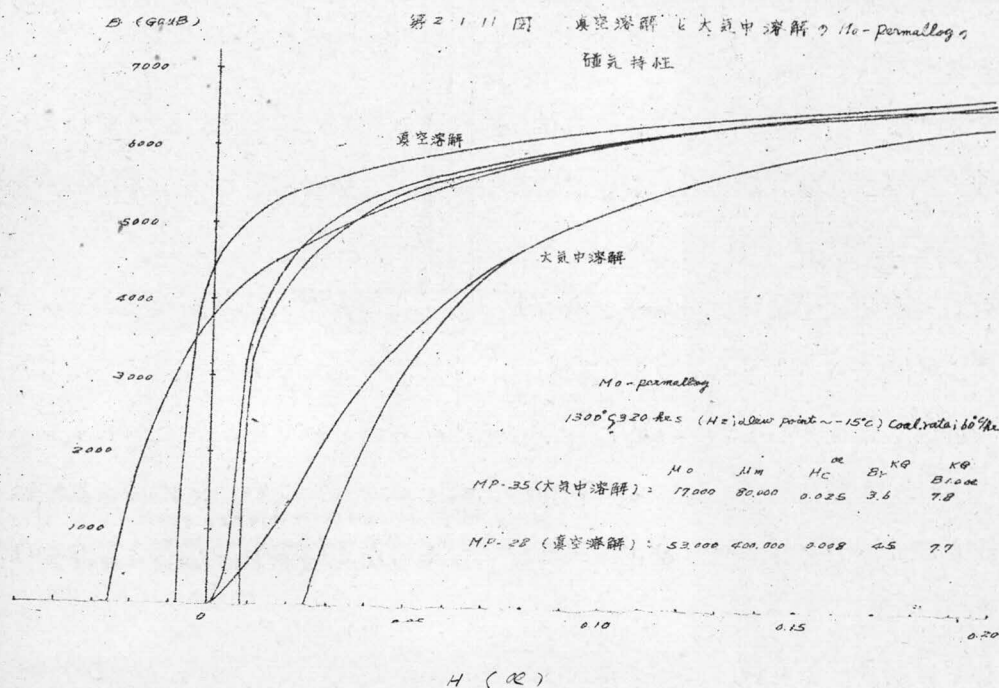
Ni 中の Al, Ca, Mg, Si 等の蒸気圧の高い金属不純物は著しく減少する。しかし蒸気圧の低い Co, Cu, Cr, Mo, W 等は減少しない。

(c) 真空溶解により加工性が著しく改良される。すなわち、50% パーマロイを厚 0.35 mm から 0.03 mm、まで冷間圧延する場合、大気中溶解では約 15 回程度の圧延パスを要するのに対して、真空溶解では唯 5 回のパスで圧延できた。3% SiFe も 0.03 mm またはそれ以下の厚みにまで容易に圧延できる。第 2.1.10 図は



第 2.1.10 図 珪素鋼の圧延表面

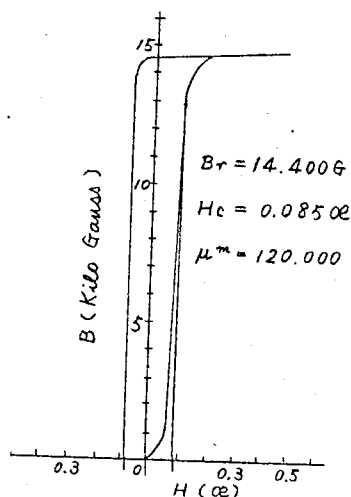
- (a) 商用珪素鋼：大気中溶解，厚さ 0.06 mm，圧延面は著しく荒れ、甚しく硬化してこれ以上の圧延は不可能。
- (b) 真空溶解試料： $20 \sim 4 \times 10^{-5}$ mmHg，1.7 時間，0.4 mm から 0.03 mm まで 7 回のパスで圧延。圧延面は全くあられず、さらに圧延可能。



大気中溶解した市販珪素鋼と真空溶解した場合の圧延表面を示している。前者は0.06mmになると面が荒れて硬化し、圧延できなくなる。この荒れはピンホールまたは酸化物などの夾雑物によるものと思われる。真空溶解ではこのような荒れは全くおこらず、加工性が極めてよい。最近の高周波に用いる磁性材料は0.01~0.003mm厚の薄テープに加工する必要があるが、パーマロイ、Fe, SiFeなどを真空溶解することにより、0.005~0.003mmまで加工し得た。

(d) 高透磁率磁性材料の磁性は真空溶解とその材料に適した熱処理との組合せにより改善される。第2.1.11図はMo・パーマロイの磁性の改善結果を示している。この結果は真空溶解により、ピンホール、酸化物夾雑物等の欠陥が減少し、その結果、磁壁移動の障害がある程度排除されるためと考えられる。

(e) 角形ヒステリシス特性を示す異方性50パーマロイは第2次大戦中ドイツで真空溶解して、これに強冷間圧延と再結晶処理を組合せた合金で各国で競って製造されている。この合金を試作したが、第2.1.12図に示す高性能のものを得た。この工程の強冷間圧延率は99%におよび、これは厚3mmを中間焼鈍せずに0.03mm圧延することである。真空溶解によつて、このような強圧延は著しく容易であつた。また、最適の再結晶熱処理条件が、この合金の成分比不純物量などにより、極めて狭い範囲であるため、溶解中の条件の制御が容易で、一定条件に揃え易い真空溶解が好ましく、均一な性能のものを得ることができた。



第2.1.12図 異方性50パーマロイ(角形ヒステリシス)の磁性
溶解 $30 \sim 6 \times 10^{-5}$ mm Hg, 1.2 hrs.
冷間圧延率 99.8%, 厚さ 0.03 mm
1140°C, 2 hrs. H_2 急冷(磁界冷却せず)

(f) 真空溶解では(d)で述べたように蒸気圧の高い金属不純物は減少して精製の役割が果すが一方、蒸気圧の異なる合金の場合にはその組成の狂いは避けられない。例えば12% Mn-Cu合金を真空溶解して、Mn含有量が10%以上減少した。また、SiFe合金のSi, Ni-Fe合金中のMn, Al-Fe合金のAlな

どは^生真空溶解により配合比の10%以上の変動を経験する。これを防止するため、アルゴンまたは水素雰囲気中で溶解し得るようにした。例えば、配合成分比：16% Al Fe 合金を溶解した場合の真空およびアルゴン気中溶解後の分析値を才2.1.1表に示すが、アルゴン気中溶解によって組成の狂いを実際上、防ぎ得ることが明らかとなった。

第2.1.1表 真空およびアルゴン気中溶解によるAl-Fe合金組成の変化

溶解雰囲気	配合値	分析値
真 空	16 % Al	13.8 % Al
アルゴン(〜1気圧)	16 % Al	15.3 % Al

備考：溶解量500 gr, Feのみ真空中で溶解
 融の後、溶解雰囲気も真空またはアル
 ギオンにして、Alを添加した。

第 2.2 節 熱処理雰囲気としての水素の効果

高透磁率材料が高い性能を示すためには、磁壁移動の妨害となる材料内の空孔、夾雑物、内部歪、結晶粒界などを減少させる処理が必要である。前節に述べた真空溶解もその一つの物理的処理で極めて大きな効果を上げる。しかし、溶解、鑄造したものを使用する形に加工、成形する過程では不純物、加工歪の入ることは避け難く、また、真空溶解では完全には除去し得なかつた妨害物も存在している。従つて、高透磁率材料の高性能を出すには注意深い溶解と、使用目的および材質に応じた熱処理とが必要となる。熱処理には既に述べたように種種の物理的意義があるが、通常 1300°C までの適当な温度で少くとも酸化、不純物の混入、組成の変化が起らない雰囲気でおこなう。この熱処理雰囲気として高純度水素が最適であることを明らかにする。現在では、工業的にも次第に水素中処理を行うようになって来ている。

2.2.1 水素中熱処理の意義

(1) 熱処理の必要性

磁性材料の熱処理の効果のうち、不純物を除去する純化处理、歪を除去する歪取り焼鈍および材料内部の均一化の熱処理はよい高透磁率特性をだすためには欠くことができない。

材料の内部に存在する歪は加工による機械的歪のほかに、高温から冷却してキュリー点を通過する際に飽和磁歪によつて生じる格子歪、相変態による歪、不純物元素が主成分の結晶格子中に入つて変形格子を生じるためにおこる歪、さらに不純物が増して非磁性夾雑物、析出物を生じてこの附近における格子構造の激しい変形による歪などが考えられる。

磁歪に起因する内部歪は強磁性材料が磁歪を有するかぎり、いかに注意して焼鈍しても避けられない。従つて、飽和磁歪の小さい合金組成を選び、また、約 $70\sim 80\%$ パーマロイにおけるようにその値を最も小さくするような熱処理（上の例では 600°C から急冷）を施こして高透磁率性を得なければならない。相変態による歪も高透磁率材料には極めて嫌う現象で、変態のないことが材料として望ましい。もしある場合には、これを避ける熱処理が必要で、変態点直下の温度で長時間焼鈍して取り除く処理を行う。鉄の場合には 910°C で、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態があるので、 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ で焼鈍する。

加工、変形による機械的歪は、一般に低い温度で回復する。 $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 附近で殆んどとり除かれ、これらを原因とする磁性の低下は、珪素鋼の場合、 800°C 程度の焼鈍で回復¹²⁾することが報告されている。一方、不純物の存在による歪を除去するには不純物の除去が根本的に必要となる。従つてこの歪の除去処理は不純物を純化する処理に含まれ、かつ、純化处理

の焼鈍温度、時間は機械的歪を取り除く焼鈍より高くても長いので、実際上は純化処理に歪取り焼鈍が含まれることとなる。

磁性に影響をおよぼす不純物は、金属不純物、金属酸化物、窒化物、炭化物などの非磁性夾雑物、溶解ガスなどを意味する。これらは磁氣的稀釈することのほか、すでに度々述べたように磁区の動きに対する障害物として働き、また内部歪をおこす原因となり、さらに、経時変化の大きな原因¹⁾ともなる。この不純物の除去は溶解時に使用する素材の選択、真空溶解とによってある程度達するが、前述の歪取り焼鈍をも兼ねて、純化熱処理を行う必要がある。

(2) 熱処理雰囲気の効果

歪取り焼鈍および純化熱処理は材料が処理中に大気中のガスと化合物を作るのを防止するため、真空または非活性雰囲気中で行うことが望ましい。工業的には箱焼鈍と称して鉄箱中に材料を入れてそのすき間を鉄粉で満たし、空気を遮断して焼鈍する方法が用いられることが多い。しかし、これでは完全に酸化を防ぐことは難しく、不純物の混入するおそれも大きい。

焼鈍中における純化作用は拡散効果によるものである。真空中でかなり、高温かつ高真空中で焼鈍すると、表面に吸着するガスは容易に除去され、また、内部のガスも除去し得る。しかしながら、真空溶解時の温度以下で、かつ、得られる真空度が理想状態で 10^{-8} mmHg であることを考えると、内部ガスの除去は勿論、ガス化合物の解離はなかなか達し難い。 10^{-8} mmHg はもちろん、普通一般の $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg またはそれより悪い状態では真空炉内は残留ガスとして酸素、窒素、水蒸気などを含み、酸化性雰囲気と考えた方がよい。

真空中焼鈍では内部ガスの除去、ガス化合物の解離、とくに酸化物の還元を完全には達し得ない。しかし、適当なガス雰囲気中で熱処理を行えば、雰囲気ガスが材料と接触してその内部に拡散し、内部に存在する酸化物の還元、あるいは不純物を結合してこれらを除き得る。¹³⁾これらの過程が充分行われるためには反応速度論から、温度が高いほど、反応がおこり易くかつ速く進み、時間が長いほど効果が著しい。

この種の雰囲気ガスとして、高透磁率磁性材料には水素が最も適している。すなわち、水素は多くの金属と極めて溶解度が高く、 1000°C から 1500°C で通常の酸化物を還元し、他の多くの不純物もガスの形、例えば CH_4 , SH_2 , PH_3 , として除去する。また、現在、極めて高い純度のガスが容易に得られることも利点である。なお、工業的には、爆発防止のため体積比 1 : 3 の N_2 , H_2 からなる分解 NH_3 ガスを用いているが、酸化は防ぐが積極的に純化することはない。¹⁴⁾

高透磁率材料の純化処理に水素中高温熱処理がすぐれていることは Cioffi¹⁵⁾ が高純度の Armco 鉄を高純度水素中、 1480°C の高温焼鈍によつて極めて高い磁性 (0.005∞ の μ ~

17.500, $\mu_m \sim 180,000$, $H_c \sim 0.025 \text{ Oe}$)を得た実験をはじめ多くの研究で認められている。

こゝに用いる水素は酸素および水分の含有量を極く少くしなければ、充分の効果が上がらないのみならず材料を汚染して磁性を悪くする。このことについてRichard 等¹⁴⁾は材料中に存在するSiが熱処理中に拡散して来る水素中の O_2 と化合して SiO_2 をつくり、それが内部に残つて歪を生じるためと説明している。従来Cを除去するため湿った水素を使用する必要があるといわれていたが、高透磁率材料の熱処理には乾燥した高純度水素を使用する方がよいことを確めた。¹³⁾

2.2.2 半連続水素焼鈍炉の試作¹⁶⁾

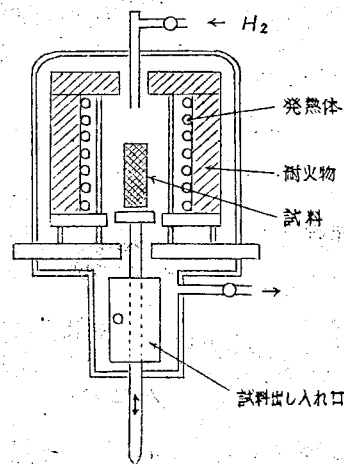
高透磁率材料の性能を高めるためには、乾燥した高純度水素中での高温熱処理が必要であることを述べた。しかしながら、この高純度水素中、高温熱処理は技術的に困難な点が多い。ことに高温において、高純度水素雰囲気を保つことは難しく、甚しい場合には、水素焼鈍よりも箱焼鈍した珪素鋼の方がよい磁性を示す例さえもある。

従来用いられて来た水素焼鈍炉は大別して内熱式と外熱式とがある。

第2.2.1図は内熱式の一例であるがこの構造では耐火物を水素雰囲気中に内蔵している。従つて充分保温でき、適当な電熱材料を用いれば1300℃以上の高温を得ることはむつかしくない。しかし、水素が炉内耐火物によつて汚染されることは避けられない。ことに試料の出し入れの際、耐火物が空気を著しく吸着吸蔵し、高温になつた場合これを放出して水素を甚しく汚染する。

一方、外熱式は第2.2.2図に示すよう

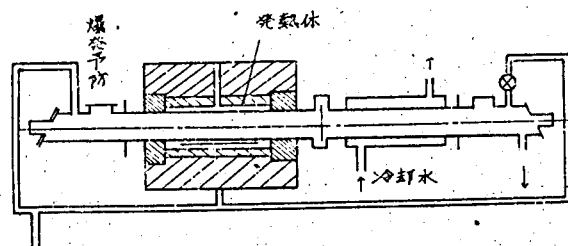
に、加熱部分が水素雰囲気槽の外にあつて耐火物が内部にないから、水素汚染は避けられる。しかしながら、1300℃以上の高温で、水素処理をし得る耐熱気密材料はステンレス、ステール系材料、ジントーコロンド系耐火材料などになる。前者は合金元素の析出、剥奪などによつて好しくなく、消耗が甚しく、後者は、大形のものをつくるのはむつかしくてかつ、熱衝



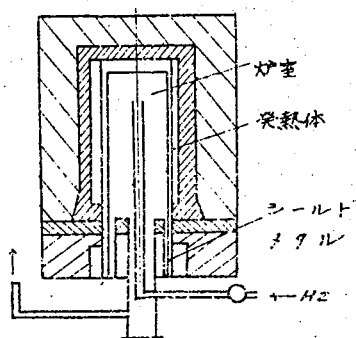
第2.2.1図 内熱式水素炉の一例

(国産D社)

撃に弱い等の欠点がある。従つて実験室的規模では使用し得るが、工業的には不備が多い。第 2.2.3 図は工業的に最も多く使用されている外熱方式のベル型またはポット炉と呼ばれるものであるが、容器材料、ガスシール等に問題があり、通常 1000°C 近傍の熱処理に用いられている。



第 2.2.2 図 外熱式水素炉の例 (1)
(工業用水素焼鈍炉 (国産 Y 社))



第 2.2.3 図 外熱式水素炉の例 (2)
(工業用 bell 型炉 (国産 Y 社))

(1) 試作した半連続焼鈍炉

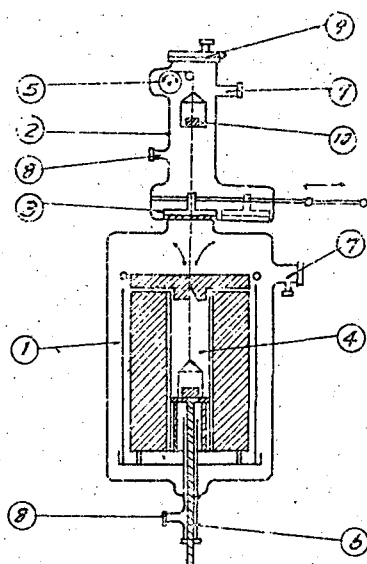
従来の炉の欠点を考慮して、予備室と加熱室とからなる半連続水素焼鈍炉を考案して試作した。

試作した半連続炉は第 2.2.4 図に示すように加熱室と予備室とからなり、この両室間にスライド・バルブがあつて、外部より気密的に開閉し得る。試料⑩は予備室の蓋⑨から出し入れし、懸垂機構⑤によつて上下する。従つて、試料の出し入れは、スライド・バルブを閉じて行うから、加熱室に

は大気は入らない。この結果、加熱室は一度排気して充分に使用の高温で枯らしておけば、高純度水素雰囲気をつねに保つことができる。また、加熱室は熱処理毎の水素の入れ替えの必要はなく、耐火物の水素の汚染が少いため、水素の流量も、従来のものに比して極めて少い量で充分な効果を上げることができる。さらに空気を耐火物が吸着する心配はないため、充分に耐火物を使用することができ、電力の節減ができ、高温が容易に得られる。

17)

加熱室はカンタル A-1 またはメガピール系 ストリップ ($6\text{mm} \times 1.2\text{mm}$, 最高 1350°C : 常用 1300°C) を用いた抵抗電気炉④がある。その容量は約 10KVA , 単相である。耐火物は炉心管外径 15.2cm , 内径 13.5cm , 長さ 50cm の良質ムライト系耐火管を使用し、保温管には気孔質のアルミナ系耐火筒を用いた。また、上部には開閉し得る耐火炉蓋をつけた。第 2.2.5



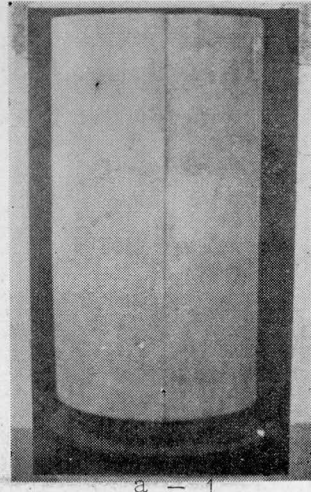
- | | |
|-------------|------------|
| ① 加熱室 | ② 予備室 |
| ③ スライド・バルブ | ④ カンタル線電気炉 |
| ⑤ 懸垂機構 | ⑥ 熱電対保護管 |
| ⑦ 排気口から水素出口 | ⑧ 水素入口 |
| ⑨ プ | ⑩ 試料 |

第2.2.4図 半連続水素焼鈍炉の構造

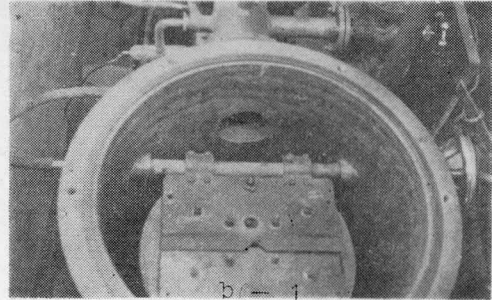
図はこの構造を示している。試料は各々の主成分に応じた材料で作った籠に入れて熱処理する。その籠には通気をよくするため、底および側面に多くの孔があけてある。この籠を18-8ステンレス・スチール撚り線で作っている。測温は下部より挿入した熱電対⑥で行う。この保護管には高温にも気密性でかつ機械的にもつジスターコロンド系管を使用している。

予備室には上部ののぞき窓と冷却用の水冷蛇管がその内部に設けられている。

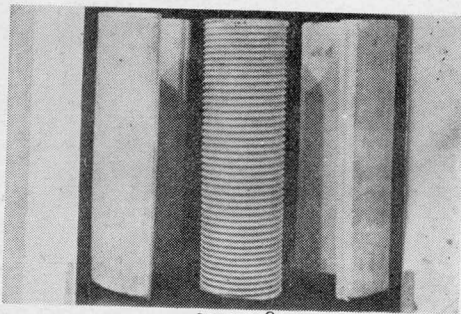
この炉は真空焼鈍炉としても使用できた、予備室の空気を水素に置換するための排気とさらに加熱室の電気炉を枯らす場合の排気のために、排気装置がついている。排気には回転ポンプ200ℓ/min, 油拡散ポンプ200ℓ/secを使用し、作業真空度は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHgである。外部からの可動部分はすべてウィルソン・シールを用いている。予備室と加熱室の間に設けたスライド・バルブは開いた場合12mm径で、偏心カムをついたシャフトを回転することにより



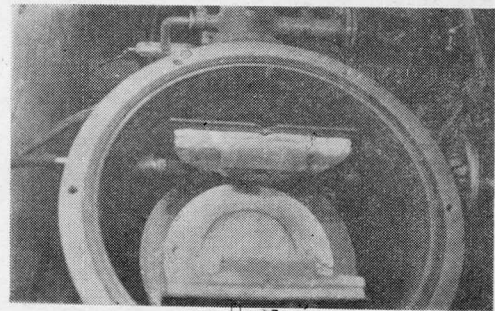
a - 1



b - 1



a - 2



b - 2

才2.2.5図 加熱炉の構造

(a) 加熱炉芯管

(b) 炉蓋

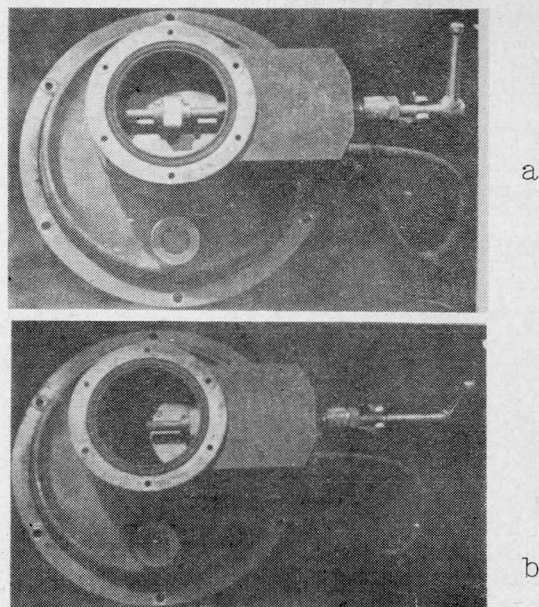
気密的にゴム・シールを抑えつけるようになっている。オ 2・2・6 図はその構造を示している。何れの室を排気しても互に気密を保ち得る。水素の出入口はオ 2・2・4 図の⑦および⑧に示してあるが、出て来た水素は水の中を通して逃している。なお、この炉体の容積は加熱室が内径 40 cm，高さ 88 cm で約 110ℓ，予備室が内径 10 cm，高さ 40 cm で約 8 ℓである。オ 2・2・7 図にこの炉の外観を示す。

使用する水素は約 99.9% 純度のポンペ詰電解水素を活性アルミナによって乾燥する。さらに含有する酸素を脱くため、白金触媒炉（約 300 °C に保持）に通して水素と反応させて水とし、これを活性アルミナによって脱水している。これによって使用水素の露点は -70 °C：すなわち 1 気圧におけるガス 1 ℓ 中 0.0057 mg の水分，容量 1 % で 0.0006 % の高純度乾燥水素を得た。オ 2・2・8 図は純化乾燥装置の配管図である。水素の露点は，水素気流中に位置する銀鏡面をドライアイス・アルコール液で冷却し，露を結ぶ温度を測定して決める。この测温には，鏡面に密着した銅-コンスタンタン熱電対の起電力をオ 2・2・9 図に示すような回路で行った。

(2) 試作水素炉の実施結果

試作した半連続水素焼純炉は，使用した結果，温度および使用水素の純度について極めてよい成績を得た。次にその結果を述べる。

- (a) 雰囲気水素の純度：従来の内熱式炉では試料の出し入れ毎に耐火物に吸着，蔵される空気が使用温度で水素を汚染する。本試作炉の加熱室を大気中に約 16 時間放置した場合，常用温度 1300 °C で約 10 時間排気の後，高純度水素ガスを送入して行くときの枯らし時間と水素汚染度との関係をオ 2・2・10 図に示す。すなわち露点 -70 °C の乾燥水素を送り，炉の出口における露点は 20 時間後においては漸く -20 °C となり，通常の構造の炉では高純度水素雰囲気の得がたいことを示している。これに対して試作炉では十分に枯らし



オ 2.2.6 図 スライド・バルブ

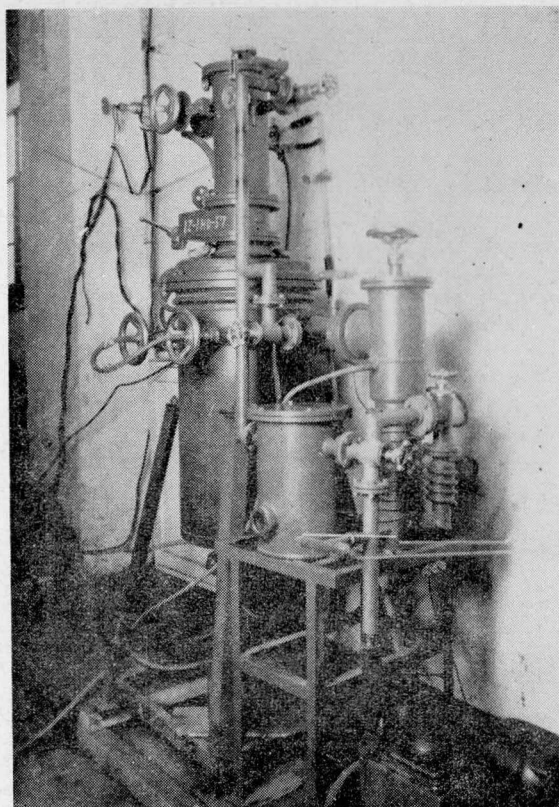
した後は 1300°C で
 -40°C の露点の水素雰
囲気が得られた。

雰囲気水素の純度はそ
の使用温度，水素流量，
熱処理材料の状態およ
び量および外部からの侵入
ガスによって決まっ
て来る。才 2・2・11 およ
び 12 図はそれぞれ Mo-
パーマロイの最終熱処理
および溶解前の素材の前
熱処理における水素露点
の変化の模様を示して
いる。すなわち，才 2・2・
11 図は約 2 gr 程度の
巻鉄心 Mo-パーマロイ：
10 個を 1300°C ：12
時間の熱処理をした場合
で，試料ははじめから加
熱炉内においてある。炉
は相当枯らした後である

が，温度の上昇と共に水素露点は急激に悪くなり， 1300°C で約 -15°C となり，時間の経
つにつれて -20°C になった。温度を下げると全く可逆的に露点はよくなり， 300°C では送
入水素の露点と同じ程度に回復する。また，才 2・2・12 図(a)は酸洗，乾燥した溶解用 Fe
約 700gr と約 2.5kg を熱処理した場合で(b)は Fe 素材約 1 kg を水素流量 80l/hr ，および
 130l/hr における露点の変化を示している。これらの結果から

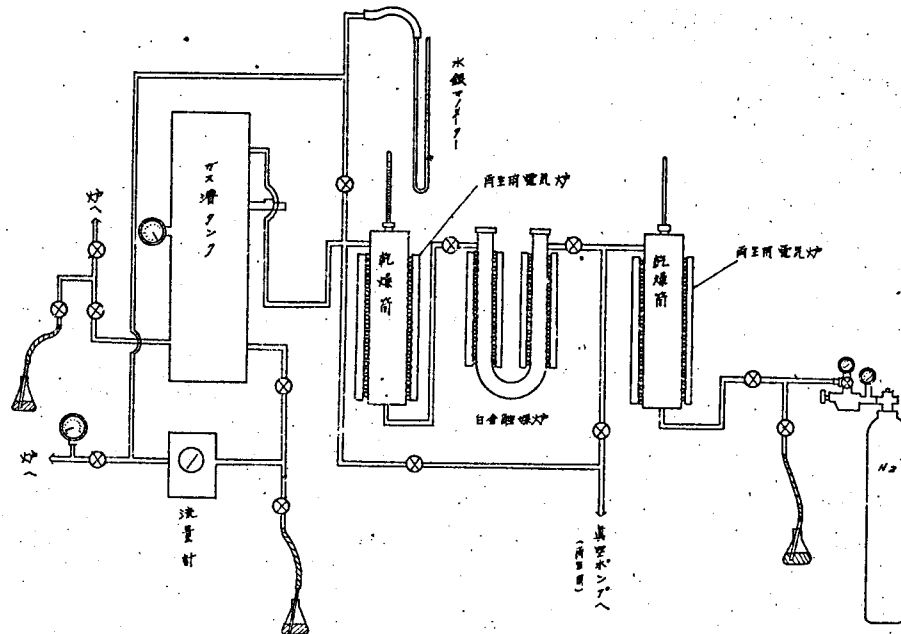
- (1) 炉内温度が上がると水素露点は悪くなり，温度が下がると可逆的に回復する。
- (2) 熱処理材料の量が多い程，水素露点は悪くなるが，時間とともに急激によくなる。
- (3) 水素流量は多い程，露点の悪化は小さい。

(1)の現象は耐火物の吸着，蔵ガスが原因とすると，充分枯らしてあることから説明し得ない。

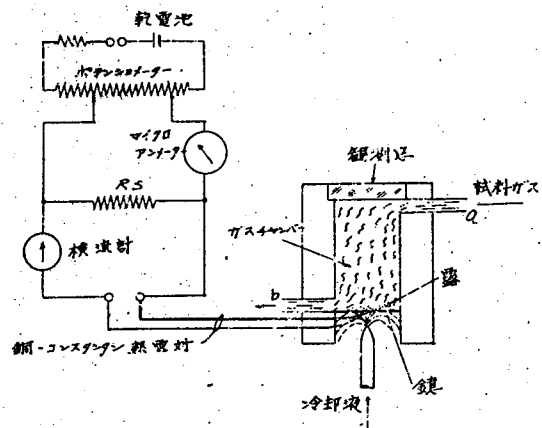


才 2.2.7 図 半連続水素焼鈍炉
の外観

第2.2.8図 水素純化装置配管図

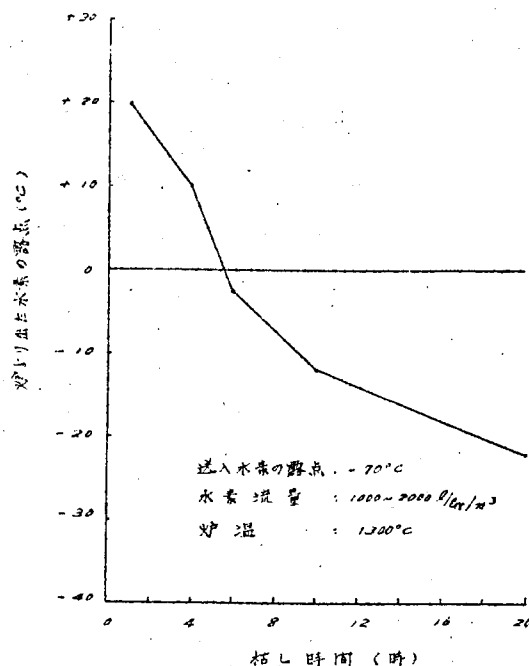


しかし、耐火物中の遊離
酸化物、とくに遊離シリ
カと水素との可逆反応、
および炉槽内の鉄の錆す
なわち、水酸化物、酸化
物と水との可逆反応によ
る汚染と考えられる。従
って、極めて安定なムラ
イト系耐火物を使用し、
また容器をステンレス
・スチール製またはステ
インレス・スチール張り
にすることによつて防ぐ
ことができるものと考え
られる。 除去水素処理



第2.2.9図 露点計-説明図

が試料内部のガスおよび表面吸着ガスの除去を目的としているため、高温になると反応がおこって露点が悪くなり、時間とともによくなる。従って(2)の試料の多い程露点の悪化が大きい結果は当然である。また同様の効果から、水素量が多いと最初の反応も速く進み、また汚染ガスの放出も速いから(3)の結果も説明し得る。



第2.2.10図 加熱炉の乾燥時間と水素汚染度(炉の出口の露点)との関係

水素流量については従来の炉では十分な効果を上げるには、炉室1 m³当り

50,000~70,000 l/hr の流量が必要であると報告されているが、この炉ではその1/20の1 m³当り2000~3000 l/hr で充分の焼鈍効果を得ることができる。従って、水素量を節減することができた。

なお、水素は試料に直接あたるようになっているので、試料近傍の露点従って純度は出口で測定する水素の純度よりはるかに高いものと考えられる。

(b) 温度：保温耐火物が充分に使用してあるので、昇温に要する電力消費が少なく、またその時間も短い。使用したカンタル系電熱線は1300°C常用で極めて安定で、最初に大気中において温度を上げてアルミナ保護膜を作ると、水素中でも全く安定であった。たゞ高温に上がると結晶成長して、常温で脆くなり、その上、熱膨張が大きいので、炉芯管に巻く場合にその逃げをつくる必要がある。これらを注意すればその寿命は極めて長い。

耐火物炉蓋を設け、電熱線巻分布を適当にして炉内の温度均一部分を大きくした。すなわち、内径14cm、長さ50cmの炉芯管を用いて有効容積直径12cm、長さ約15cmが常用1300°Cで±10°Cであった。さらに金属製籠を用いて熱処理するから、この温度幅は一層少いと考えられる。

(C) 半連続操作：水素炉
 では熱処理後試料を出す場合、水素の爆発の危険を伴うため、不活性ガスに置きかえるか、フレイム・カーテン法などが用いられる。いずれも大層な設備、時間を必要とする。従って一般には炉温が下がるのを待っている。試作炉では、試料は冷却管を設けた予備室にまき上げられるので冷却が早くなり、また加熱室は大気をつねに遮断しているので爆発の点は問題がない。

従って、連続的熱処理を行う場合には半連続的に焼鈍ができる。才2・2・12図(a)の場合はこの一例である。

以上の結果を総合して試作水素炉の利点をあげれば、

- (1) 常用1300°Cの高温で炉の出口の露点約-40°C程度の高純度乾燥水素中で熱処理し得る。
- (2) 水素の流量が従来の炉に比較して約1/20程度で済み、かつ毎回大気と置換するのは容積の小さい予備室のみでよいから、使用水素量が少なくて済む。
- (3) 充分な耐火物を使用しているため電力消費が少く、また連続焼鈍ができるため、それだけ電力が節減できる。
- (4) 半連続操作ができるため、冷却昇温に要する時間を要せず、また昇温し乍ら、熱処理の準備ができるので時間が節減できる。

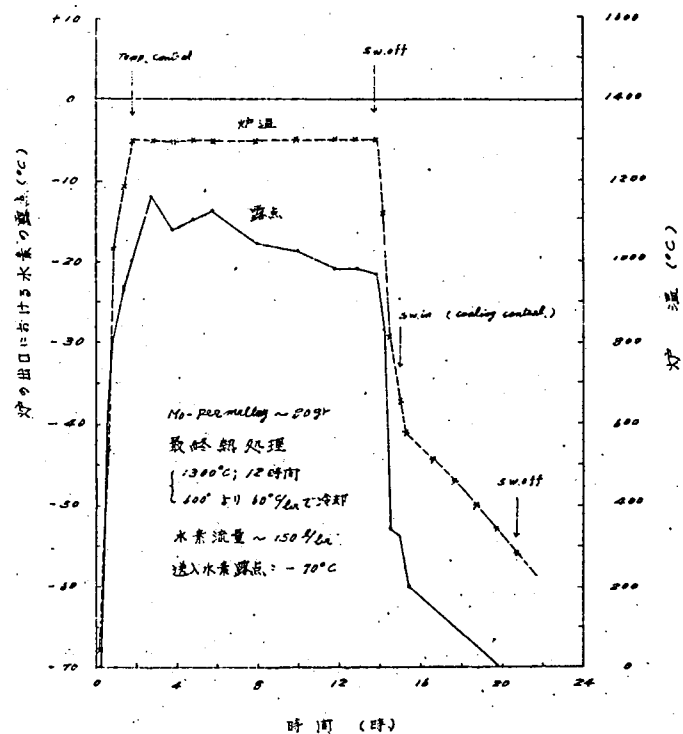
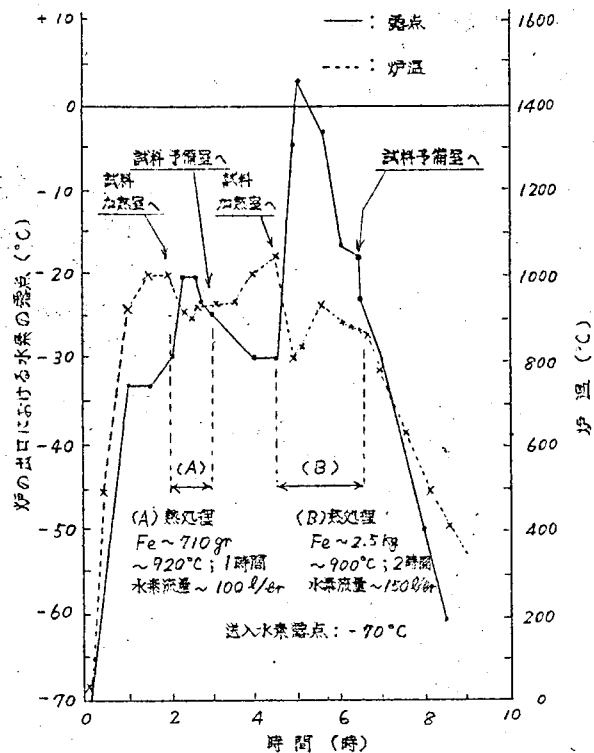


図2.11(a) Mo-パーマロイ熱処理における水素露点と炉温との時間曲線

2.2.3 熱処理雰囲気水素の純度と磁性

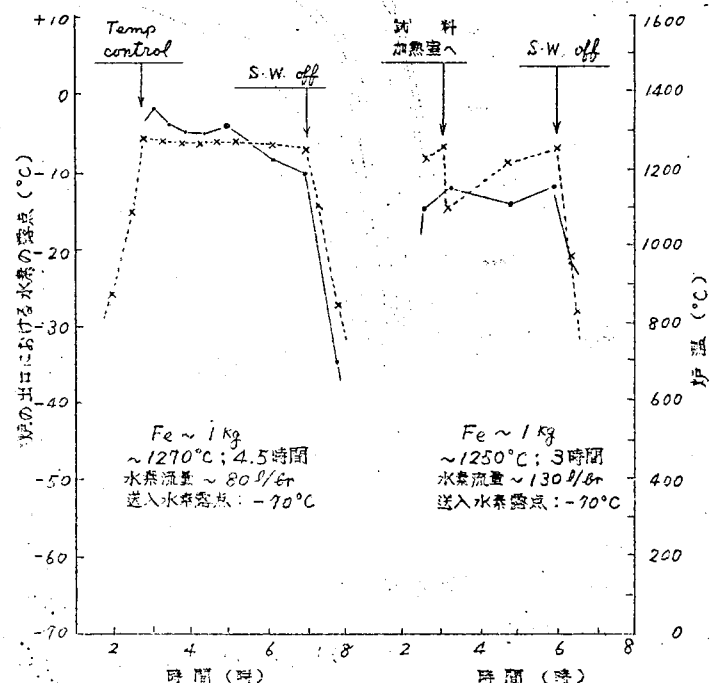
高透磁率材料の磁性は極めて多くの因子によって鋭敏に影響されるので、1つの因子のみの効果を明らかにすることは難しい。ここでは同一素材を用いてなるべく同じ処理過程によって作った5 Mo.79Ni,Fe + 微量Mn 合金いわゆる Superalloy 系合金に対する高温熱処理における水素純度の磁性におよぼす影響を調べた。

18) Superalloy は市販の高透磁率材料中で μ_m 約 1,000,000, μ_o 約 100,000, Hc 0.0030e という最もすぐれた特性を示す Mo パーマロイで従来の Mo パーマロイを素材、溶解、焼鈍の各過程で極めて高度の注意をして作ったものである。すなわち純度の高い素材を用いて真空溶解し、その上水素焼鈍中に害をおよぼさない Mn 脱酸剤を加えて溶解、鋳造する。4 ~ 1/4mil (0.1 ~ 0.0063mm) に圧延したテープをマグネシア層間絶縁した巻鉄心に成形して熱処理を行う。熱処理は純化・歪取りの高純度水素中(露点 -40°C 以下)で 1300°C :2~20 時間の高



第2.2.12図 溶解素材の純化熱処理における水素の露点および炉温-時間曲線

(a) 試料の量と水素露点との関係および連続操作の一例



第2.2.12図 溶解素材の純化熱処理における露点および炉温-時間曲線

(b) 水素流量と露点との関係

温熱処理と、この後、最も

よい磁性を示す適当な規則

度を得るための最終熱処理

とからなる。後者の熱処理

条件は成分比・不純物量な

どに鋭敏に影響されるが λ と

および k がほぼ0に近くな

るような最適規則度をつく

る訳である。前記の標準成

分比では600℃から300℃

間を一定冷却速度約60℃

℃/hrで冷却するか、また

は500℃から400℃に1～10時間にわたる適当時間保持する。

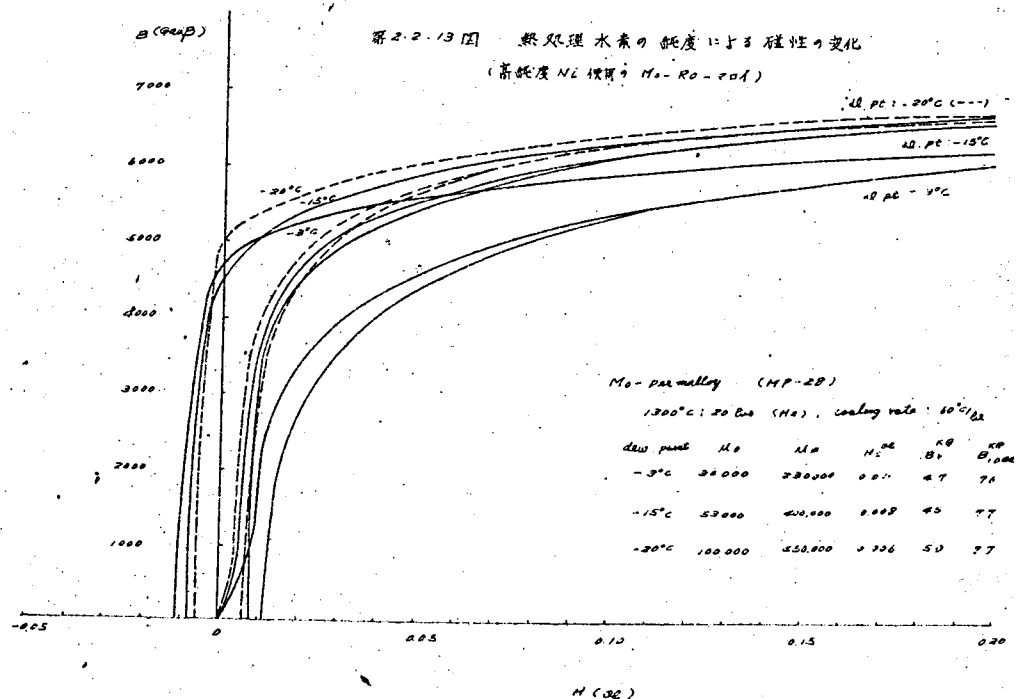
第2.21表 実験試料の成分比(%)

試料	元素	Mo	Ni	Mn	Fe
標準成分比		5.0	79.0	0.5	bal.
MP-21		5.48	78.96	0.83	bal.
MP-28		5.12	78.75	0.47	bal.
MP-30		5.07	78.24	0.58	bal.

備考 MP-21: Inco Niを従来一通り実験で最高磁性を得る試料

MP-28: Inco Niを従来、 λ と k の値が試料

MP-30: Falconbridge Niを従来、 λ と k の値が試料



(1) 実験試料

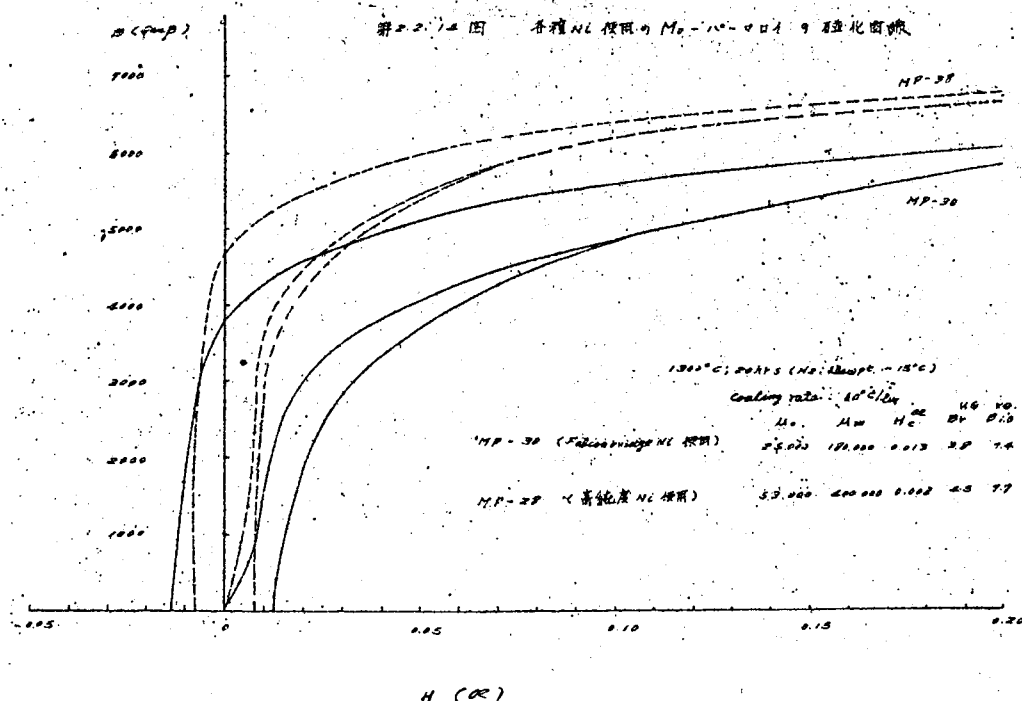
使用した素材は市販電解鉄を再電解して精製した高純度Fe($\sim 99.99\%$)¹⁹⁾とInco-Niを水素処理および化学処理したNi($\sim 99.9\%$)および水素処理したMo, Mnを用いた。5 $\sim 50 \times 10^{-5}$

mmHg の高真空で溶解・鋳造した後、熱間および冷間圧延によって0.1mm厚、幅10mmのテープに加工し、このテープをマグネシアで層間絶縁して内径20mm、外径27mmの巻鉄心に成形した。才2・2・1表はその化学分析結果の一例を示す。熱処理は1300℃、20時間の熱処理の後、600℃まで炉中冷却（約1時間）し、600℃～300℃間を60℃/hrで冷却した。この高温処理における炉の出口の水素の露点と磁性との関係を調べた。磁性は弾動検流計法によって静磁気特性を測定した。

(2) 実験結果とその考察

才2・2・13図は炉の出口の水素露点が-3℃、-15℃、および-20℃の場合のMo.パーマロイの静磁気特性を示す。すなわち、 μ_0 はそれぞれ30,000, 50,000, 100,000であり μ_m は230,000, 320,000および450,000で水素の純度によって μ に差のあることが明らかとなった。ことに μ_0 はその影響が顕著であった。このことは H_c についても同様で露点のよい場合には H_c は低くなる。

この結果は水素純度が材料内部の不純物の除去に大きい影響をもつことを示す。ことに μ_0 が μ_m より著しい効果を受けるのは μ_m に比して内部の不純物の影響がより直接的なためである。しかし、前述したように高い磁性を示すMo.パーマロイではその磁性は多くの因子に敏感に影響を受けるため、成分比その他が僅かに違っていても特性は大いにことなる。才2・2・14図は才2・2・13図の試料と使用素材がことなる試料を露点-15℃の水素中で熱処理



したときの磁性を示しているが、かなり悪い特性である。この一連の実験で得たMo.パーマロイの最高の磁性は $\mu_0 \sim 120,000$, $\mu_m \sim 500,000$, $H_c \sim 0.0038$ であった。

このように Superalloy 系の高透磁率材料の磁性を左右する因子の中で高温熱処理における水素の純度は大きい因子の一つであることが明かとなった。そして試作した半連続水素焼鈍炉で極めて高い特性を得るに必要な純度の水素雰囲気と高温を得ることができた。

2.3 節　　む　　す　　び

高透磁率材料の製造における溶解法と高温処理における雰囲気水素の影響をとりあげ、試作した真空溶解炉を用いた材料の諸性質を大気中溶解の場合と比較検討し、また試作した高純度水素雰囲気中で高温熱処理し得る水素炉を説明して、これを用いてMo.パーマロイの磁性に対する水素純度の影響を調べた。この結果をまとめると次のようになる。

- (1) 高透磁率材料の磁性は材料内部の不純物によって劣化する。不純物の除去には真空溶解・鋳造が有効であることを明かにした。実験室規模の小型真空溶解炉として高周波電源で真空槽の外部から加熱する方法により溶解量1 Kg を溶解し、るつぼを上部につり上げて転倒して鋳造する炉を試作した。真空槽内のガス発生部を極力制限できるので、小容量の排気ポンプで極く短時間で高度の真空中で溶解・鋳造できる。例えば約500grの金属を約1時間で 3×10^{-5} mmHgの高真空中で溶解・鋳造でき、溶解時の到達真空度は約3時間で 8×10^{-6} mmHgとなる。
- (2) 試作真空溶解炉によって真空溶解した磁性材料は、ピンホールが著しく少く、Al, Ca, Mg, P, C, Siなどの蒸気圧の高い不純物が減少することが確かめられた。加工性は著しく改良され、高周波用の薄板材料が容易となった。磁気的性質は高純度乾燥水素中熱処理との組合せによって著しく向上した。
- (3) 高透磁率材料が高性能を出すためには、真空溶解・鋳造した材料を使用の形状に加工成形したのち、純化熱処理として、高純度乾燥水素中で約1300℃の高温熱処理の必要なことを明かにした。この高純度乾燥水素中で高温熱処理できる炉として、両室間の気密的に開閉し得る予備室と加熱室とからなる内熱式水素炉を試作した。この水素炉中は露点-40℃（炉の出口において）の乾燥水素中で常用1300℃の熱処理が半連続的に行うことができる。水素の使用量、電力消費量、操作時間などを節減することができた。
- (4) Superalloy 系のMo.パーマロイを真空溶解・鋳造して0.1mm 厚のテープに加工し、巻鉄心に成形した場合、その磁性が高温熱処理における水素露点でいかに変わるかを調べ、純度の高い水素雰囲気では高い磁性を得られることを確めた。Superalloy 系の超高透磁率材

料の磁性は極めて多くの因子によって敏感に影響されるが、水素純度はその内の大きな因子の一つである。一連の実験で $H_c \sim 0.0038 \text{ } \mu$ の高い特性を得たことは高透磁率材料の高性能を出すために必要な水素の純度と高温熱処理が試作水素炉で得られることを示している。

42 項欠

第3章 NiFe 系合金の磁性と再結晶組織

冷間加工と再結晶熱処理との組合せにより、多結晶材料の各結晶粒が、特定の優越した結晶方位に配列し、磁氣的性質に方向性を生ずる。これにもとづいて圧延方向に磁化容易軸を一致させ、磁性材料の特性改善および角形ヒステリシス特性を利用した例が一方向および二方向性珪素鋼および異方性 50 パーマロイである。

異方性 50 パーマロイは第二次大戦中接触変流機の可飽和リアクトルの鉄心材料として開発され、圧延方向に角形ヒステリシス特性を示す。戦後、ドイツの技術が公開されて各国で研究・生産され、磁気増巾器・電子計算機の記憶素子・ピーク波発生器・無接点開閉器等の鉄心材料として新しい応用面を開拓している。

すぐれた角形ヒステリシス特性の異方性 50 パーマロイの試作条件とくに市販素材を使用する場合の添加微量 Mn の再結晶組織および磁性への影響を明かにした。また、50 % NiFe 合金の電気固有抵抗を高めるため第 3 元素を添加し、結晶組織および磁性への添加の影響を調べた。さらに面心立方格子型の 36 ~ 100 % NiFe について再結晶組織と磁性との関連を調べて結晶方向性材料で角形ヒステリシス特性を示す条件を考察した。

第 3・1 節 異方性 50 パーマロイの試作条件²⁰⁾

面心立方格子型の 30 ~ 100 % NiFe は 98 % 以上の冷間圧延を施して適当な熱処理を行うと、その圧延面が (100) , 圧延方向が [100] の立方組織 (Cube Texture) が再結晶組織²¹⁾として得られる。50 % NiFe では [100] 方向が磁化容易方向であるから、圧延方向の磁性は他の方向に比べてすぐれ、角形ヒステリシス特性を示すことが期待される。第二次大戦中、ドイツの Vacuumschmelze A.G. が "Permenorm-5000 Z" の名称で完成したが、戦後、アメリカが PB Report²²⁾でその製造法を公開し、それをもとにして種々の研究²³⁾が行われ、各国で生産し市販されている。Deltamax (米) , HCR (英) , Senda ; Rectalloy (日) などはこれである。角形ヒステリシス材料としては (i) 残留磁束密度 B_r が飽和磁束密度 B_s にほぼ等しく、ヒステリシス・ループが矩形である。 (ii) B_s はなるべく高い値である。 (iii) 保磁力 H_c が小さい、理想としては 0 であることが望まれるが、この異方性 50 パーマロイは $B_s = 16000 \text{ Gauss}$ でかなり高く、 B_r は B_s の 85 ~ 95 % におよび鋭い角形ヒステリシス・ループを示す。保磁力は 0.2 ~ 0.04 oer である。

製造法としては、高純度素材を用いた 50 % NiFe に約 0.5 % Mn, 0.1 % Si 等を添加したもの

を真空または慎重に大気中溶解して、ガスおよび不純物を可及的に減少する。鍛造・熱間圧延・酸洗・中間焼鈍の後、強冷間圧延を施す。この場合、圧延率は 98～99% に達し、厚みは 0.1～0.03 mm 程度が多い。これをマグネシア等で層間絶縁した巻鉄心または打抜鉄心のコアとして成形し、高純度水素雰囲気中で 1000～1200℃ で最終熱処理を行う。この熱処理は立方組織を得る再結晶処理と冷間圧延および成形中の歪の除去および不純物の除去処理を兼ねるが、最適の温度、保持時間は材料の純度、圧延率等の加工条件によって決まる。ここではこれらの条件による磁性への影響とくに添加 Mn の再結晶過程と磁性に対する影響について調べた。

3.1.1 異方性 50 パーマロイの磁性と各種試作条件との関係

(1) 実験材料

本研究に用いた実験材料は比較的純度の高い市販素材、すなわち、昭和電工・電解 Fe, Falconbridge 社 電解 Ni および 電解 Mn を使用した。第 3.1.1 表にその分析結果を示す。

第 2 章に述べ

た真空溶解・

鋳造装置で

$4 \sim 30 \times 10^{-5}$

mm Hg の真空

中で溶解し、

厚さ 15 mm,

巾 30 mm, 長

さ約 100 mm

のインゴット

を鋳造した。

このインゴッ

トを約 1200

～800℃ で

厚さ約 0.3 mm に熱間圧延し、これを酸洗・中間焼鈍 (1000℃ ; 3 時間, 水素中) を施した後、厚さ 0.03 mm に冷間圧延した。この際の冷間圧延率は 98.9～99% である。

溶解する際の合金配合比は Fe ; Ni = 1 : 1 に 0～3% の Mn を添加した。最終の組成の例を第 3.1.2 表に示すが、真空溶解により、Mn はその添加量の約 $\frac{1}{2}$ から $\frac{1}{3}$ に減少し、Ni も Fe に比べて減少し易い。これらの試料中の不純物として多いものは、第 3.1.3 表に示すように

第 3.1.1 表 素材分光分析値

素 材 \ 検出元素	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Si	Sn	V
Fe (四電電解)	tr	tr	tr	-2	-3	-2	-	-3	tr	-	-	-	-
Ni (Falconbridge 電解)	-2	tr	-1	-2	-1	-1	-	-	-	tr	-	-	-
Mn (電解)	-	-3	-	-	-3	-2	-3	-	tr	-4	tr	tr	tr

tr: trace -n: $10^{-n}\%$

第 3.1.2 表 真空溶解による合金組成の変化 (%)

試料番号	P-53			P-20			P-13		
成 分 元 素	Ni	Fe	Mn	Ni	Fe	Mn	Ni	Fe	Mn
挿入素材 成文比	50	50	0	50	50	0.2	50	50	0.5
試料成分比 (化学分析)	48.60	51.15	0.005	48.20	51.52	0.07	47.43	52.38	0.26

Co $\sim 10^{-1}\%$,

Cu $\sim 10^{-2}\%$

の程度である。

試料はいつでもすぐれた加工性を示し、0.3 mm から 0.03 mm までの冷間圧延に

ただ 5 回のパスで圧延できた。添加 Mn の加工性への影響はその添加量が多い程加工性がよい。

第 3. 1. 1 図は

Mn 量の異なる試料を約 2.5 mm から約 0.35 mm 厚までほぼ同一条件で冷間圧延した際の耳割れの状態を示すが Mn 量の多いもの程耳割れが少ない。また、第 3. 1. 2

図は添加 Mn 量で 1300℃ 3 時間水素中で焼鈍した後、の硬度との関係を示しているが、Mn 量

による硬度の大きな変化は認められない。

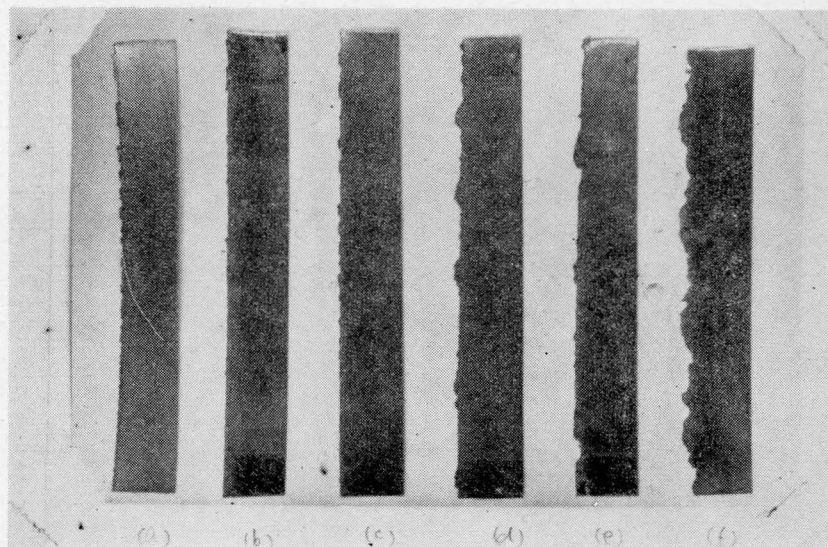
第 3. 1. 3 表 試料：分光分析値

検出元素 試料番号	Ni [*]	Fe [*]	Mn [*]	Al	Ca	Co	Cu	Mg	Mo	Pb	Si
D-20	48.23%	51.52%	0.07%	tr	-3	-1	-2	tr	tr	tr	-4

no - detected elements : As, Ag, Bi, Cr, Na, Sb, Sn, Zn, V.

* 化学分析値

tr : trace, -x : 10-x%



第 3. 1. 1 図 Mn 含有量と加工性 (耳割れ状態)

熱間圧延：15.0 mm \rightarrow 2.5 mm 厚

中間焼鈍：1000℃；3 時間 (水素中)

冷間圧延：2.5 mm \rightarrow 0.35 mm 厚

(冷間圧延率 $\sim 86\%$ ，パス回数 ~ 30)

Mn 含有量 (a) 0.002% (b) 0.04% (c) 0.07%

(d) 0.11% (e) 0.21% (f) 0.56%

(2) 各熱処理条件と磁性との関係

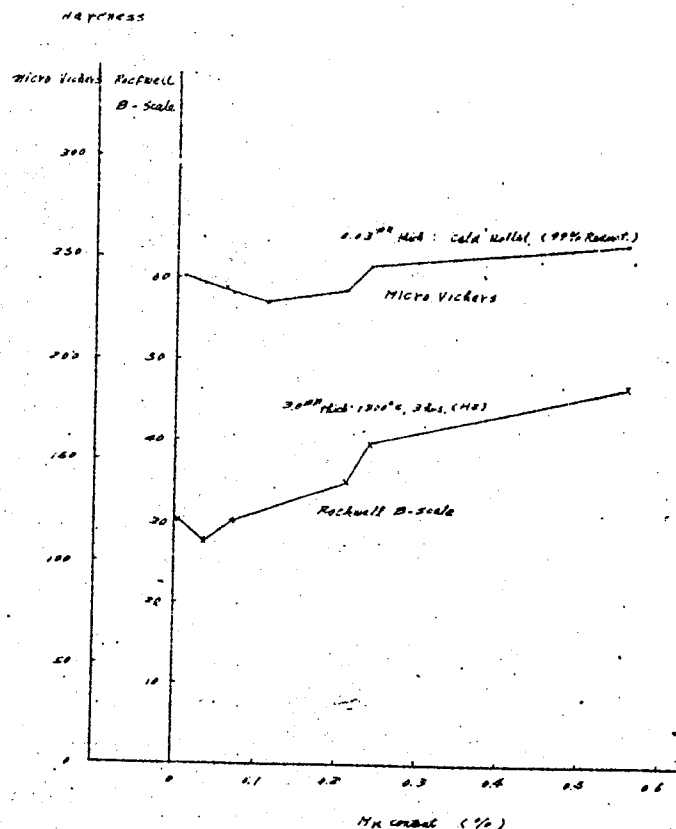
Mn を含む試料について、再結晶熱処理条件による磁性の変化を測定し、角形ヒステリシス特性を得る条件を調べた。磁気測定に用いた試料はマグネシア層間絶縁した巻鉄心（内径 35 mm, 外径約 37 mm, 高さ 10 mm または 15 mm）に成形した。熱処理は純化された乾燥水素雰囲気中で行い、急熱・急冷・徐熱および徐冷できる電気炉を用いた。熱処理した巻鉄心は巻線その他による機械的歪の入るのを避けるため、保護ケースに入れて巻線し、弾動検流計法²⁴⁾または自記磁束計によって静磁気特性を測定した。

ここに用いた自記磁束計は、電子管式磁束計と X-Y 記録計とを組合せたものである。これは最初 R. F. Edgar によって考えられた電子管式磁束計に、P. P. Cioffi が X-Y 記録計を組合せて完成したもので、これをもとにして、電気試験所で試作・完成したものである。

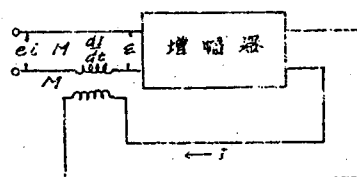
磁束計の主体をなす積分回路は第 3.1.3 図にその原理図を示すように M 型積分方式である。すなわち、 ϵ は高利得増巾器に加えられる

誤差で、増巾器は ϵ に比例した出力電流を生じ、この電流変化を標準相互誘導器によって入力側に負帰還する。もし、このとき増巾器の利得が ∞ であると、これは 0 となる。従って

$$e_i = M \cdot \frac{dI}{dt} \quad \text{すなわち} \quad I = \frac{1}{M} \int_0^t e_i \cdot dt \quad \left(= \frac{1}{M} (N\phi) \right)$$



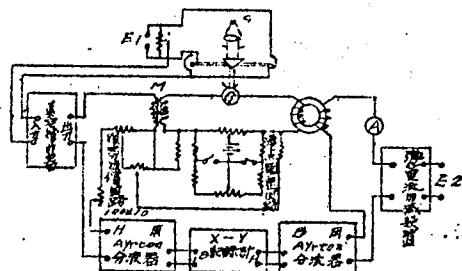
第 3.1.2 図 Mn 添加量と硬度との関係



第 3.1.3 図 M 型積分方式原理図

となって、出力電流の変化が、積分値に比例する。磁束の変化 $N\phi$ は M の値が分っていれば直ちに求められる。実際には、無限大の利得は得られないので ϵ は有限値をとって誤差を生ずるが、検流計と光電管からなる高利得直流増巾器を用いてこの誤差が記録計、分流器などの精度に比べて無視できるようにした。

この装置は第 3. 1. 4 図に示すように、電子管式磁束計、分流器、記録計、磁化電流可減装置からなっている。電子管式磁束計の検流計 - 光電管部は、検流計、サーチコイル、相互誘導器二次側が直列に結ばれた検流計回路と、ブリッジに組まれた 2 つの光電管と相互誘導器の一次側とからの光電管部とからなる。サーチコイルに磁束変化がおこると誘起電圧に



第 3. 1. 4 図 電子管式磁束計回路図

よって検流計がふれる。このため、2 つの真空光電管に入る光量に変化して不平衡電圧が生じ、この電圧を真空管増巾器で増巾して電流変化にかえ、出力回路の誘導器の一次側に入れる。その結果は二次側が信号誘起電圧と逆向きの電圧が生ずるようにつないである。この増巾器の増巾率 A は非常に高いことが知られているが、こゝで使用したものは $A = 1.6 \times 10^6$ である。

分流器はエアトン分流器を使用し、記録計は X-Y 記録計を使用した。磁化電流可減装置は手動および自動になっている。この装置の総合精度は約 0.5 % で、 $10^3 \sim 10^6$ maxwell-turn の測定範囲をもっている。

(a) 熱処理温度と時間の影響

0.26% Mn 試料を 1100℃ ~ 1200℃ に急熱し、2 時間保持した後、急冷した場合の磁気特性を第 3. 1. 5 図に示す。1150℃ で B_r は最も高く (~ 0.94 Bs)，ヒステリシス・ループは角形となり、 $H_c = 0.08$ oe である。第 3. 1. 6 図は 0.21% Mn 試料を 400℃ ~ 1300℃ の間に 1 時間保持した場合の B_r , H_c の変化を示す。 B_r は温度とともに増加し、1150℃ で最大 (~ 0.92 Bs) となり、それ以上の温度では減少する。 H_c は温度とともに小さくなる。0.21 および 0.26% Mn の両試料とも角形ヒステリシス特性を得る最適熱処理温度は 1150℃ であった。

つぎに、0.21% Mn 試料について、最適温度 1150℃ に保持する時間を変えた場合の B_r の変化の模様を第 3. 1. 7 図に示す。1 時間から 3 時間までは B_r は殆んど変化しないが、5 時

間以上になると減少して来る。

(b) 加熱および冷却

速度の影響

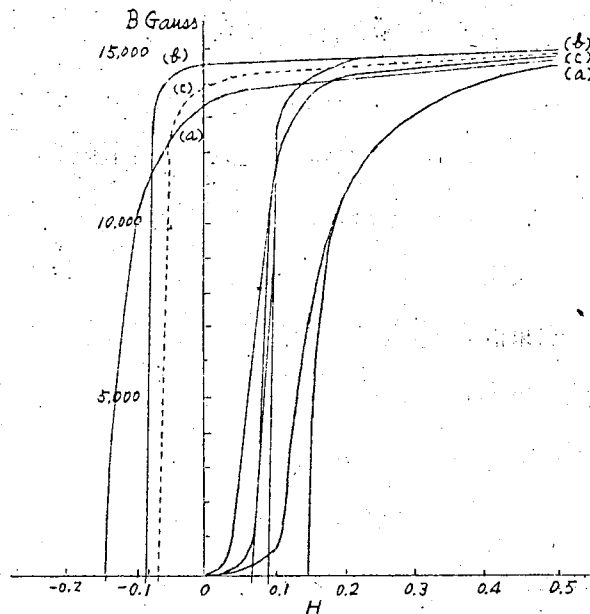
0.26% Mn 試料を 1150℃ に徐熱・急冷および急熱・徐冷した場合の磁化曲線を第 3.1.8 図に示す。何れの場合も急熱・急冷の場合に比して B_r は減少している。この原因としては徐熱の場合には、立方組織に再結晶の起因となる加工時の異方的な歪が、適当な再結晶温度に達する前に緩和回復して、充分な立方組織とならないためと考えられる。また、徐冷の場合には、

立方組織から二次再結晶過程がいく分進むことや、パーマロイを徐冷したために、磁性が低下することに原因するものと考えられる。この結果から、異方性パーマロイを得る再結晶熱処理はすべて急熱・急冷をおこなった。

(c) 最適熱処理条件

以上の結果から真空中で溶解・鋳造した約 0.25% Mn を含む 50% パーマロイを 99% 冷延した試料では純化した乾燥水素中で約 1150℃，

1～3 時間，急熱・急冷熱処



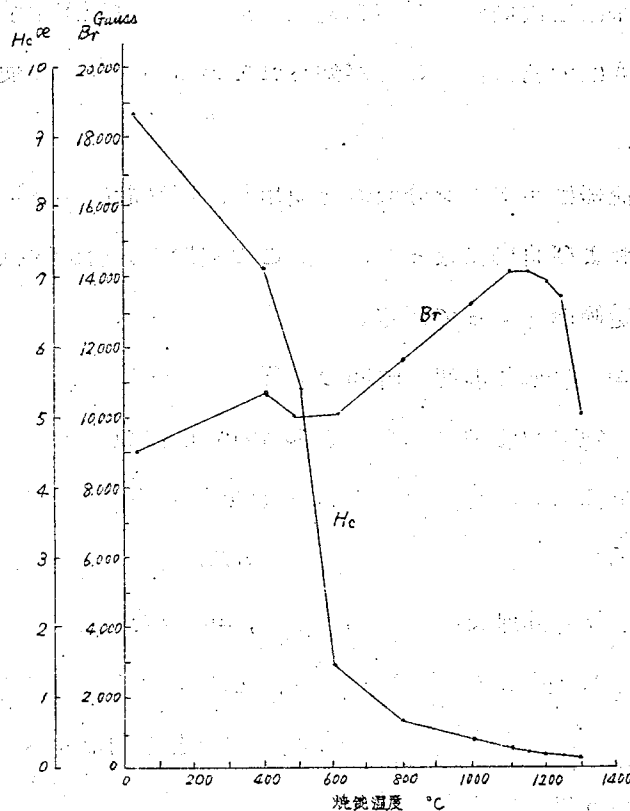
第 3.1.5 図 再結晶熱処理温度による磁化曲線

0.26% Mn 試料 焼純時間：2 時間 (H_2) 急熱急冷

(a) 1100℃ ; $H_c \sim 0.15 \text{ oe}$; $B_r \sim 13,500 \text{ Gauss}$

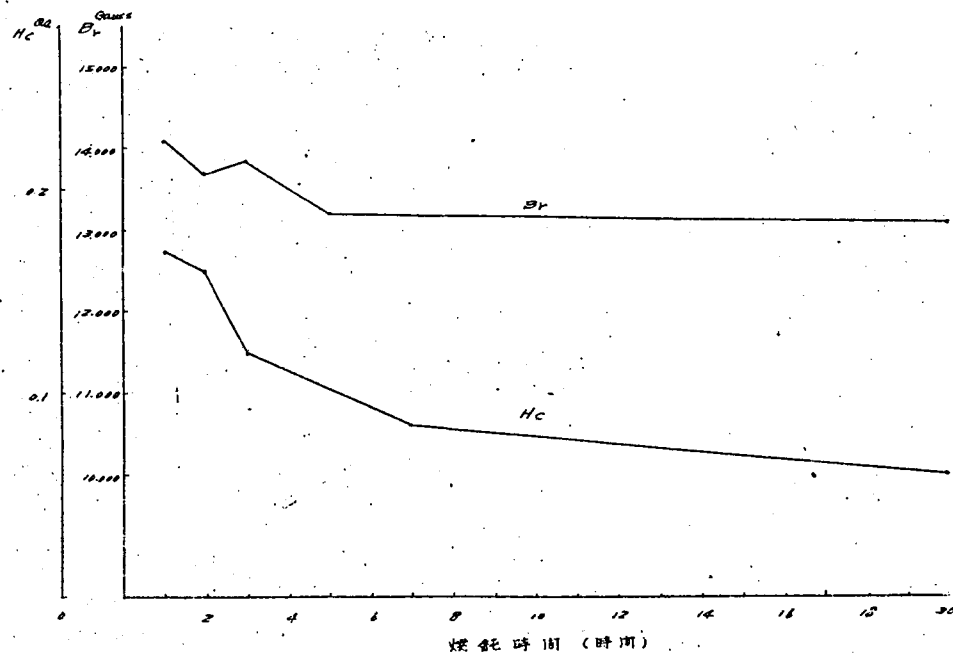
(b) 1150℃ ; $H_c \sim 0.08 \text{ oe}$; $B_r \sim 14,500 \text{ Gauss}$

(c) 1200℃ ; $H_c \sim 0.07 \text{ oe}$; $B_r \sim 14,000 \text{ Gauss}$



第 3.1.6 図 再結晶温度による B_r H_c の変化

0.21% Mn 1 時間 H_2 (急熱・急冷)



第2.1.7図 焼鈍時間による Br , H_c の変化
 $0.21\% Mn$, $1150^\circ C$ (H_2) 急熱急冷

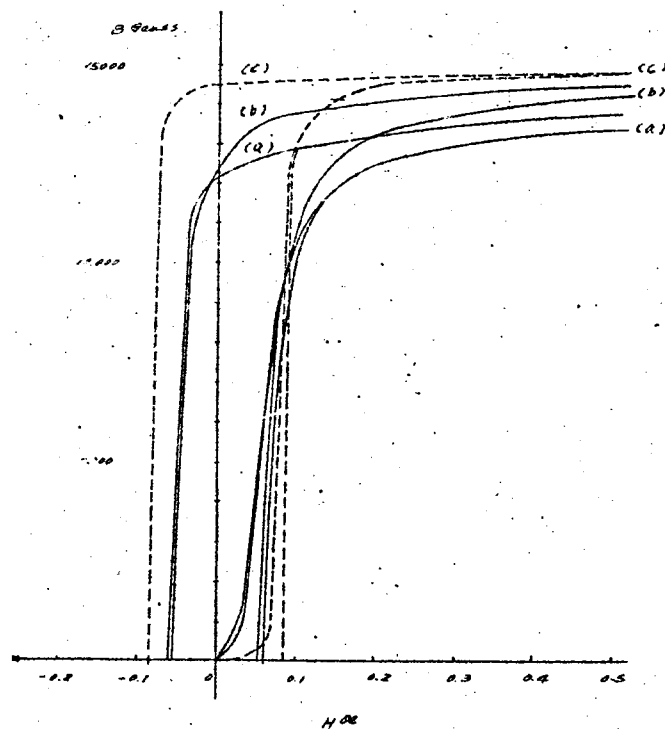
理を施した場合に、 $Br = 13500 \sim 14500$ Gauss ($87 \sim 94\% B_s$) , $H_c = 0.1 \sim 0.5$ の高性能の角形ヒステリシス特性が得られた。なお、いずれも磁界中冷却は行っていない。

(3) 磁性におよぼす

試料厚みの影響

Mn を含む試料についてその最終厚みによって磁性がどのように影響されるかをみるため、同じインゴットから

0.1 mm から 0.005 mm 厚みのテープ試料 (巾 10 mm) を作り、熱処理して磁性を調べた。この場合

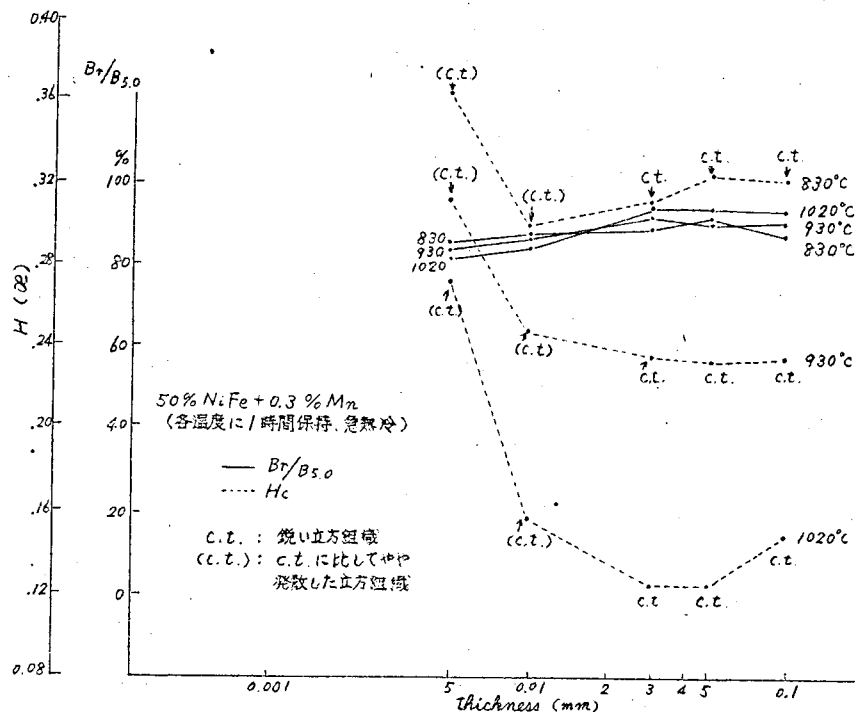


第2.1.8図 加熱及び冷却速度による磁気回線の变化
 $0.26\% Mn$, $1150^\circ C$, $2hr$ (H_2)

- (a) 急熱急冷: $H_c \sim 0.18$, $Br = 12,200$ Gauss
- (b) 徐熱急冷: $H_c \sim 0.12$, $Br = 13,400$ Gauss
- (c) 急熱急冷: $H_c \sim 0.12$, $Br = 14,300$ Gauss

の圧延率は97~99.8%にわたって一定でないが、立方組織のできる必要条件として強圧延条件は満されている。これらのテープはマグネシア層間絶縁した巻鉄心に成形して熱処理し、静磁気特性を自記磁束計²⁴⁾で測定した。

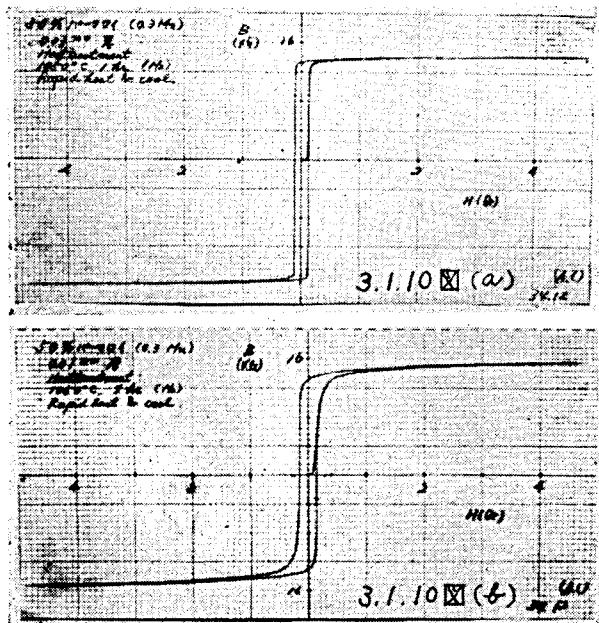
第3.1.9図は850℃; 950℃および1050℃, 1時間保持したときの厚みによる $\frac{B_r}{B_{Hm=5.0 \text{ oe}}}$



第3.1.9図 異方性50パーマロイの磁性に及ぼす厚みの影響

(a) 0.03 mm

(以後 $B_{Hm=5.0 \text{ oe}}$ は B_5 と記す)。および H_c の変化を示す。また、第3.1.10図には1050℃の熱処理したときの0.03, 0.01および0.005mm試料の磁化曲線を示している。試料は厚みが0.01mm以下になると角形性は悪くなり、 H_c も増して来る。熱処理温度を上げれば、ある程度 H_c は小さくなり、 $\frac{B_r}{B_{5.0}}$ は幾分



(b) 0.01 mm

低下する傾向を示す。1050

℃より高い温度で熱処理し

た場合には 0.01 mm 以下の

薄い試料では層間同志の融

着がおこり、また、いわゆ

る「ちぢみ状」の起伏が表

面にでて、磁性が急激に悪

くなる。従って、これらの

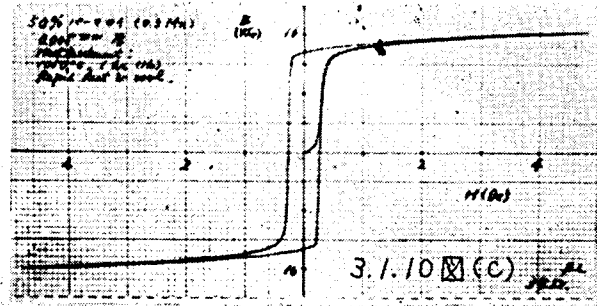
薄いものでは 1100℃ 以上

の熱処理は不適當である。

以上の結果から、高周波

用としてヒステリシス損の

悪くなることは止むを得ないことが明らかになった。



(c) 0.005 mm

第3.1.10図 0.03~0.05mm 厚
の異方性50パーマロ
イの磁化曲線

3.1.2 磁性におよぼす Mn 含有量の影響

異方性 50 パーマロイの磁性が含有する各種元素の影響を受けることは知られている。とくに、加工性をよくするため、0~1.4% Mn を含む試料について実験を行った。この Mn の影響をさらに明らかにするため、高純度の素材を用いて、これに既知の不純物を添加して、これらの効果を実験検討した。

(1) 市販素材を使用した試料の磁性におよぼす Mn の影響

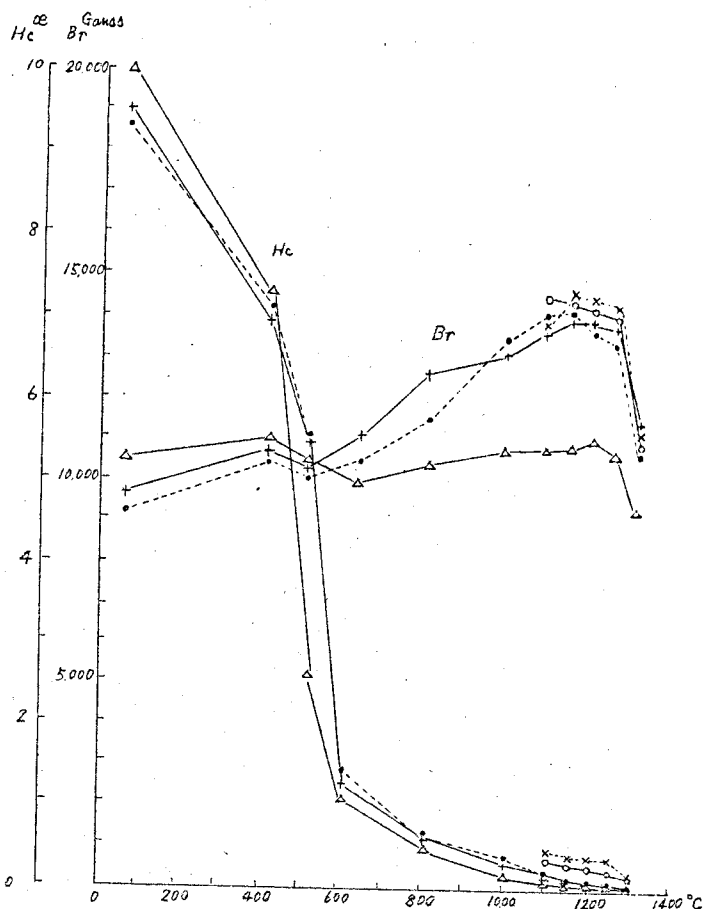
3.1.1(1)に述べた素材を使用して Mn 含有量が 0~1.4% にわたる試料をつくり、これについて各種の熱処理を施して磁性を調べた。

第3.1.11.図は 400~1300℃; 1時間保持した場合の Br, Hc の変化を示す。0.07% 以上の Mn を含む試料では Br は温度とともに増して 1000℃ 以上で Br は 13000 Gauss をこえて 1150℃~1200℃ で最大となり、約 14000 Gauss (0.90 Br) に達する。それより高い温度では、Br は減少しはじめて、ヒステリシス・ループも丸味を帯び、1300℃ では Br = 10000~12000 Gauss に急激する。0.07~1.4% Mn の範囲では Mn 量による Br への影響は殆んど差異を認めないが、到達し得る Br の最大値は Mn 量の多い程大きくなることが認められる。

これに対して、Mn 無添加の試料 (分析結果では 0.005% Mn を含む) の Br の値は 400~

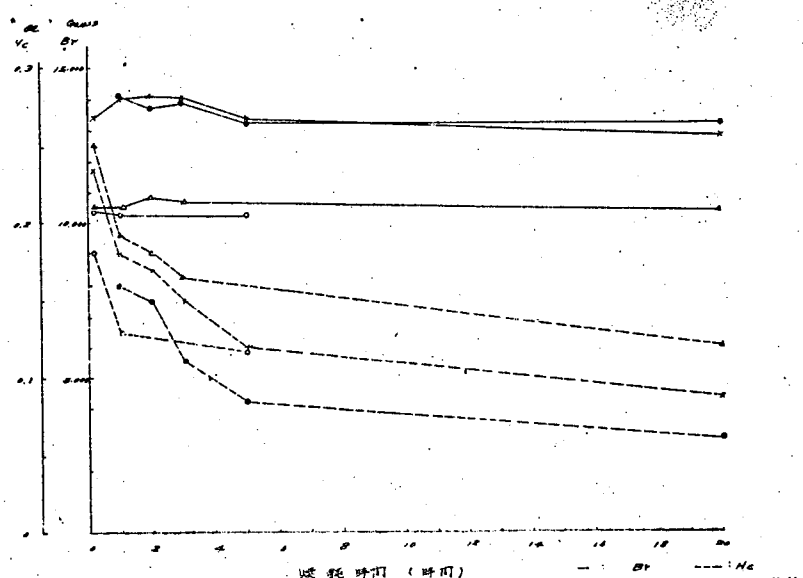
1300℃の温度範囲で殆んど変わらず、約70%Bsにしかならない。

さらに上述の結果を確認するため、0.005~0.21%Mn試料を1150℃に種々の時間に熱処理した場合、および0.02%ならびに0.07%Mn試料を800℃に熱処理した際の時間と磁性との関係を第3.1.12図および第3.1.13図に示す。すなわち、0.07%以上のMnを含む試料では1150℃; 5分間ですでにBrはBsの90%近くに達し、1~3時間の熱処理でBrは最大となって、その後は減少



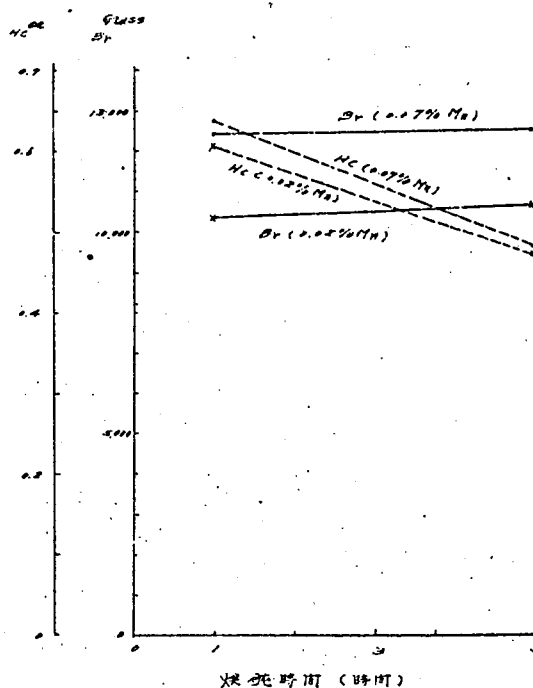
第3.1.11図 焼鈍温度 Br, Hc との関係
焼鈍時間: 1 時間 急熱急冷 (H₂)

- Δ : 0.005 % Mn ○ : 0.66 % Mn
- + : 0.07 % Mn × : 1.40 % Mn
- : 0.21 % Mn



第3.1.12図 同焼鈍時間と Br, Hc との関係
焼鈍温度: 1150℃ 急熱急冷 (H₂)

する。しかし、20時間においても、BrはBsの80%以上の値をとる。また、0.07%Mn試料を300℃に熱処理した場合は1～5時間に拘わらずBrは変化しないでBsの80%以上の値を示す。これに対して0.005および0.02%Mnの両試料では800℃、1150℃とも5分～20時間の熱処理でBrはBsの65～70%でこれ以上にならず、熱処理時間によるBrの変化も殆んどない。



第3.1.13図 再結晶時間によるBr、Hcの変化
 焼鈍温度: 800℃、急熱急冷(Hs)
 ○: 0.07%Mn —: Br
 ×: 0.02%Mn ---: Hc

HcはMn量にかかわらず、熱処理温度ならびに熱

処理時間とともに減少している。しかし乍ら、その減少の仕方は、Mn添加および無添加によってちがっている。すなわち、400℃; 1時間熱処理までは両者とも差がないが、500℃; 1時間の処理によって、無添加試料のHcは急激に減少して300程度となる。これに対してMn含有試料では5500程度で減少の割合が少ない。600℃以上では両試料ともHcの間の差異は殆んどなく、熱処理温度とともにゆるやかに減少する。

0～0.3%Mnの範囲で、1000℃以上の熱処理を施した場合のHcに対するMn量の影響の差異ははっきりしないが、これ以上のMnを含むとMn含有量の大きいほどHcは増加する。

以上の結果をまとめると、市販素材を使用した試料では、Mnを殆んど含まないと400～1300℃; 5分～20時間にわたる熱処理では角形ヒステリシス特性を示さず、Brはせいぜい70%程度にしかならない。これに対して0.07%以上のMnを添加すると、適当な熱処理によって、Br～14000 Gaussに達する角形ヒステリシス特性を示す。またHcは熱処理温度とともに減少するが、Mn添加の有無により、急減する温度がことなっている。

(2) 高純度素材を使用した異方性50パーマロイの磁性

(1)に用いた素材では第3.1.1表に示す通り、Co～ $10^{-1}\%$ 、Cu～ $10^{-2}\%$ 程度を含んで

いる。角形ヒステリシス特性を誘因するのは、その再結晶組織が立方組織になることである。従って、これらの不純物が、立方組織への再結晶を妨げ、Mn を添加すると、その効果を減殺していると考えられるので、極めて純度の高い素材を用いた試料について実験してみた。

使用素材は第 3. 1. 4 表に示す。精製電解 Fe と住友金属鉱山研究所製の超低 Co 含有 Ni を用いた。試料は Fe, Ni のみの合金試料, №1 ; それに 0.1% Co を加えた №2, 0.1% Co および 0.3% Mn を添加した №3 の 3 試料を作り、(1) における試料と同じような過程で巻鉄心に成形した。第 3. 1. 5 表はこれらの試料の不純物元素の分光分析結果を示す。

これらの試料を 1050℃, 2 時間急熱・急冷した場合の磁化曲線および各試料について $\frac{Br}{B_{10}}$ および Hc をそれぞれ第 3. 1. 14 図および第 3. 1. 15 図に示す。

これから分るように、市販

第 3. 1. 4 表 高純度素材中の不純元素 (単位: ppm)

電鍍精製電解 Fe (分光分析)		住友金属研究所製 超低 Co 電解 Ni (分光分析)	
Co	< 0.002 %	Co	0.002 %
Cu	< 0.001	Cu	0.003
Ni	< 0.002	Fe	0.003
Pb	Trace	Pb	0.0005
Si	< 0.001	C	0.003
Mn	Trace	S	0.0004
Hg	< 0.001	As	0.003
Cr	Trace		

Fe 中の不純物元素
 { As, B, Sb, P, C,
 Sn, Al, Bi, Mo
 V, Cd, Ag, Zn
 Ti, Zr, Ca, W

第 3. 1. 5 表 高純度素材を使用した各種試料中の不純物元素 (単位: ppm)

試料 不純物元素	No. 1	No. 2	No. 3	市販素材
Co	±	+	+	+
Mn	±	+	++	+
Cu	+	+	+	+
Al	-	+	+	+
Cr	-	-	-	-
Pb	+	+	+	+
Sn	-?	-?	-?	-?
Hg	+	+	+	+
Si	±	±	±	+
Ti	±	±	±	±
Mo	-	-	-	-

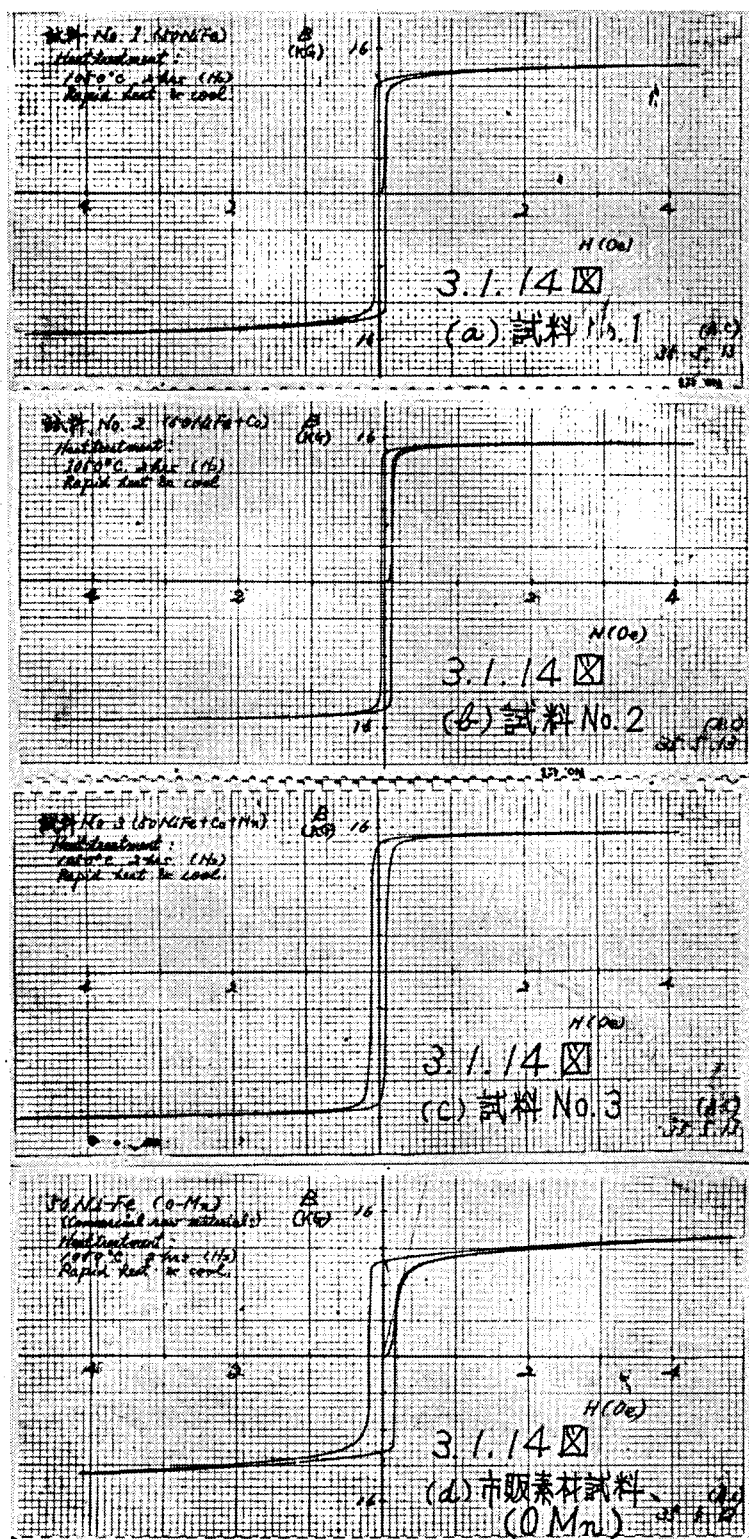
備考

+++ > ++ > + > ± (Trace) > - (not detect)

この関係は同一元素についてだけ比較できる。他元素間では定量的な差異は適用できない。

素材を使用した Mn
 無添加試料は $\frac{Br}{B_{10}}$
 が 75% 程度であるが、
 高純度素材を用いた No. 1,
 No. 2, No. 3 とも $\frac{Br}{B_{10}}$ が
 80% 以上で、ことに
 Co が入っているが、
 Mn 含有量が極めて少
 ない No. 2, および Mn
 を添加した No. 3 は Br
 が Bs の 90% に達し
 て角形ヒステリシス・
 ループを示す。Hc は
 市販素材試料に比して
 高純度素材試料は 0.01
 以下でずっと低い
 値となっている。

これらの結果から、
 高純度素材を使用した
 試料では Mn を添加し
 なくても $\frac{Br}{B_{10}} \sim 80\%$
 以上の角形ヒステリシ
 ス特性が得られる。し
 かし乍ら Co を添加し
 た試料も故意に Mn を
 加えなくても、Br が
 Bs の 90% に達して
 角形ヒステリシスとな
 った。分光分析結果に
 よって僅かに Mn の存
 在を認めているため、



第 3.1.14 図 種々な純度の異方性 50%パーマロイの磁化曲線 (1050℃; 水素中, 2 時間, 急熱・急冷)

Co 単独の影響ははっきりしないが、少なくとも Mn の存在が、角形性を出す上に大きな役割を果たしていることは結論し得る。

3.1.3 異方性パーマロイの再結晶組織

異方性 50 パーマロイが再結晶熱処理の後、角形ヒステリシス特性を示すのは、

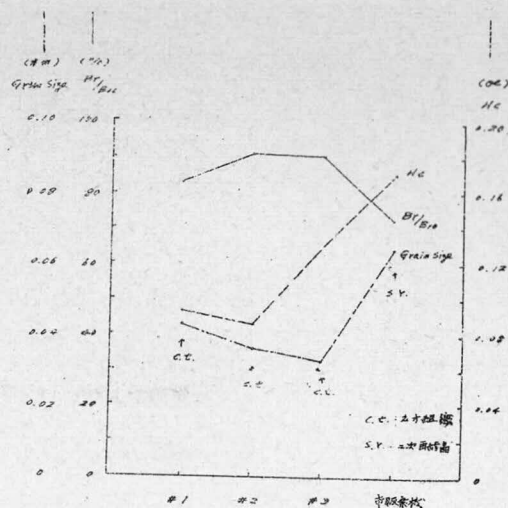
その結晶組織が立方組織となり、圧延方向が磁化容易軸に一致するためである。従って、異方性 50 パーマロイの磁性におよぼす熱処理条件および Mn 含有量の影響を明らかにするには、それぞれの場合の結晶組織を知り、立方組織への再結晶過程を考察しなければならない。熱処理後の結晶組織を X 線解析によって決定し、また結晶粒の大きさを光学顕微鏡で調べて、再結晶過程の検討を行った。なお、蝕像による結晶方位の決定も試みたが、立方組織のである場合のように簡単なきには有力であるが、複雑な組織の決定には困難であった。

(1) 再結晶組織

結晶組織を決定するためには、X 線回折写真によって結晶解析を行った。使用した X 線は Mo - K α の線を用い、透過法でおこなった。

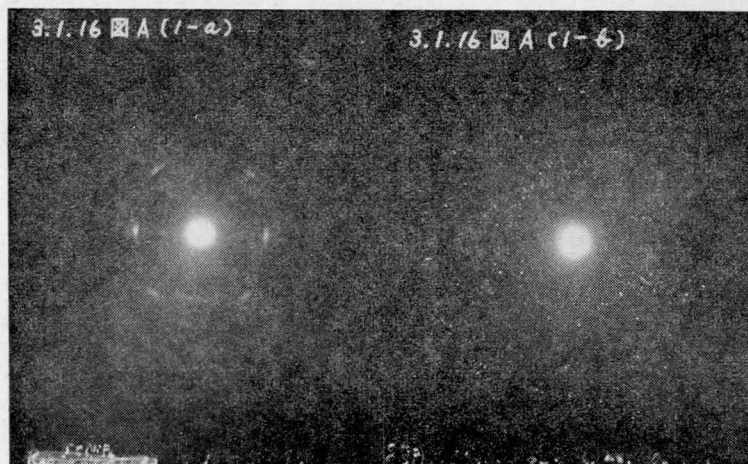
(a) 市販素材使用の試料

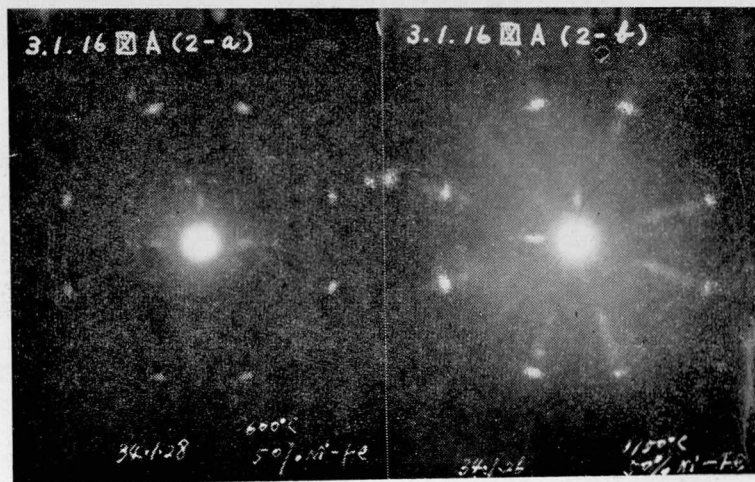
第 3.1.16 図 (A) 図は Mn 無添加および添加試料を種類の熱処理条件で熱処理した場合の X



第 3.1.15 図 各熱度より異方性 50 パーマロイの磁性と結晶粒の大きさ比較
(1050°C (H2中), 2時間 急冷, 急冷処理)

第 3.1.16 図 (A)



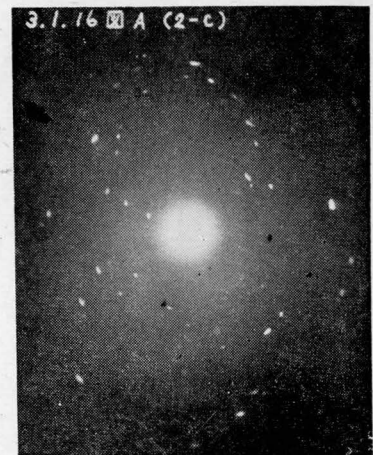


線写真の一例を示す。第 3. 1. 6 表は、これらの写真から解析した結果をまとめたものである。圧延組織は Mn 添加の有無にかかわらず同じで $[112] (110) + [111] (112)$ で現わし得る組織であった。

0.07% 以上の Mn を含む試料では 400℃ および 500℃ では圧延組織が残っている。

600℃~800℃ で立方組織があらわれはじめが未だ鮮明でない。この不鮮明さは熱処理時間が 30 分~1 時間の短いために再結晶が十分でないためもある。1000℃ 以上では明瞭な立方組織となる。しかし、1300℃ に近い高温では立方組織からさらに二次再結晶して、結晶粒の成長が認められ、もはや立方組織でなくなり、正確でないが $[211] (110) + [210] (?)$ であらわし得る結晶組織となる。また、Mn を含有する試料において、0.07% Mn の 1150℃ における立方組織は、それ以上の Mn を含むものゝ立方組織に比べると、少しく不鮮明であることが確かめられた。

一方、Mn 無添加試料では、第 3. 1. 6 表 (b) に示すように、400℃ の熱処理では圧延組織を



第 3. 1. 1 6 図(A) Mn 無添加および添加した 50% Ni Fe の X 線回折写真

- (1) Mn 無添加試料 (分析値: 0.005 % Mn)
 - 1-a : 圧延 1-b : 800℃; 30 分
- (2) Mn 添加試料
 - 2-a : 600℃; 30 分 (0.11% Mn)
 - 2-b : 1150℃; 1 時間 (0.07% Mn)
 - 2-c : 1300℃; 1 時間 (0.11% Mn)

示している。800℃では、面指数は明瞭でないが〔211〕を組織軸とする繊維組織が認められる。1000℃以上の高温処理ではこの組織が明瞭となる。〔100〕（100）の立方組織は500℃；30分の焼鈍の場合に極めて不明瞭であるが、認められる。

0.3% Mn添加した0.1mmから0.05mmにかたって厚みのことなる試料に対して、850℃，1050℃にそれぞれ1時間熱処理した場合には、0.03mm以上のものは極めて鮮明な立方組織を現わす。しかし、0.01mm 0.005mmと薄くなるに従い、その鮮明さはわるくなり立方方位からづれた結晶粒が混じっているのが認められる。これらのX線写真の例をも第3.1.16図 (B) に示す。

第3.1.6表 X線解析結果

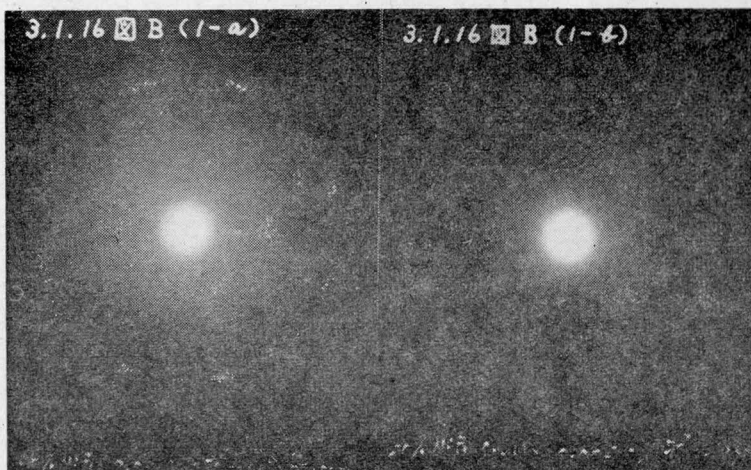
(a) Mn添加試料

Mn%	熱処理条件		結晶組織	機械的性質	
	温度(℃)	時間		$\sigma_{0.2}$	HRC
0.26	冷間圧延9分		(112)(110)+(111)(112)	9.400	9.5
0.11	400	30分	(112)(110)+(111)(112)	10.800	7.4
0.21	500	1時間	(112)(110)+(111)(112)	10.100	5.5
0.11	600	30分	(100)(100)+?++	10.000	1.3
0.11	800	30分	(100)(100)+?++	12.400	2.56
0.07	1150	1時間	(100)(100)	13.600	2.19
0.21	1150	5時間	(100)(100)	13.200	2.282
0.26	1150	2時間	(100)(100)	14.400	2.285
0.26	1300	1時間	(112)(110)+?+	10.800	2.058
0.21	1300	1.5時間	(100)(100)?+	-	-

(b) Mn無添加試料

Mn%	熱処理条件		結晶組織	機械的性質	
	温度(℃)	時間		$\sigma_{0.2}$	HRC
0.005	冷間圧延9分		(112)(110)+(111)(112)	9.320	9.0
"	400	30分	(112)(110)+(111)(112)	10.500	7.1
"	500	1時間	(100)(100)?+?++	12.400	2.9
"	600	30分	(100)(100)?+?++	10.000	1.4
"	800	30分	(211)(?)	10.500	0.48
"	1150	1時間	(211)(?)	10.600	2.19
"	1200	2時間	(211)(?)	10.200	0.16
"	1300	1.5時間	(211)(?)+	-	-
0.02	1150	5分	(211)(?)	10.400	2.19
"	1150	1時間	(211)(?)	10.400	2.13

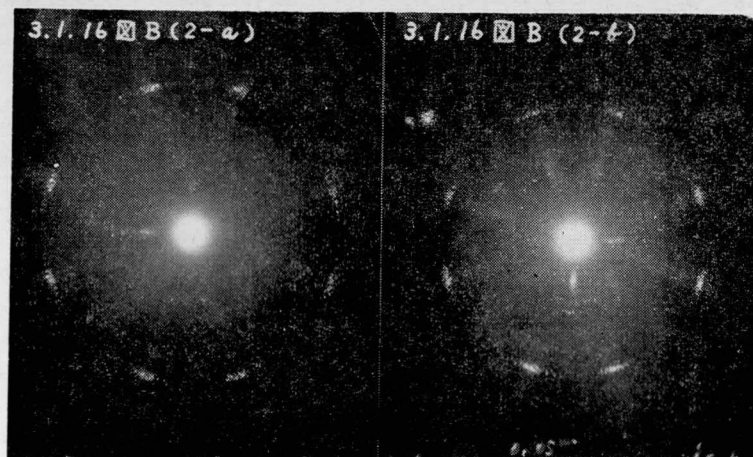
*:急熱・急冷, 林 徐熱・徐冷 + 結晶粗大, ++ 圧延組織?



第3.1.16図 (B)

(b) 高純度素材を使用した試料

高純度素材を使用した試料№1, №2および№3のX線写真およびこれと比較するためMn無添加の市販素材試料のX線写真の例を第3.1.17図に示す。圧延組織はすべて同様である。



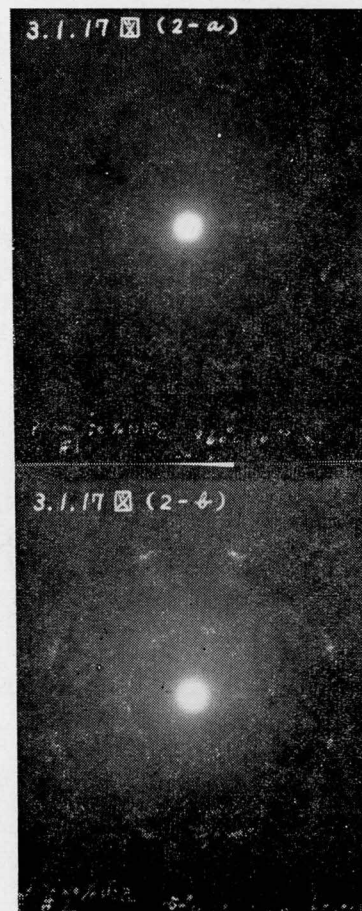
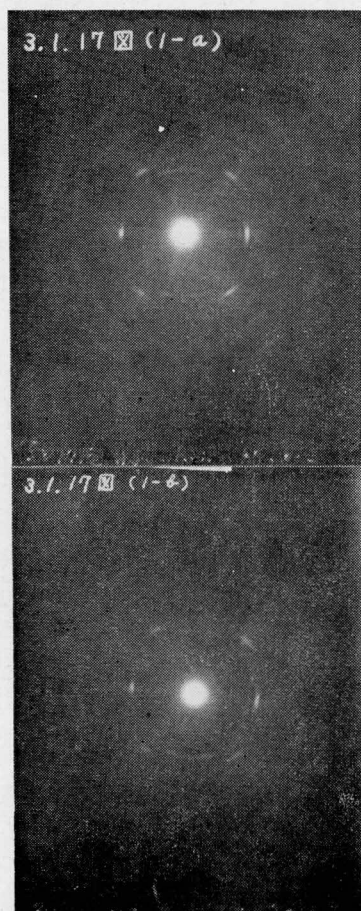
第 3.1.16 図 (B) 各種厚みの異方性 50 パー マロイ の X 線 回 折 写 真

(1) 0.01 mm 厚以下

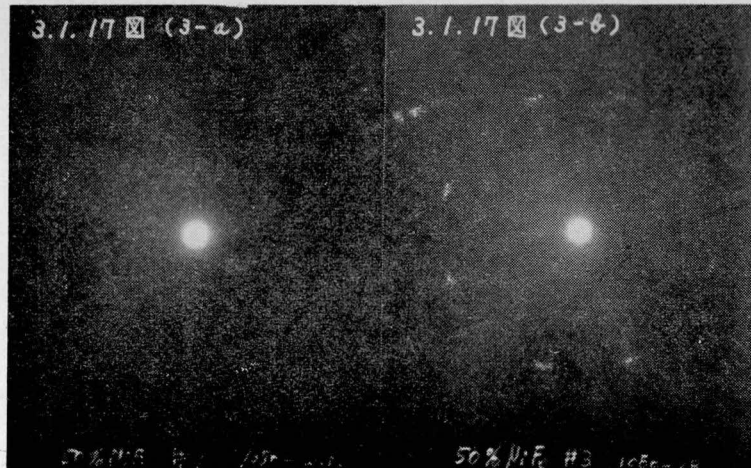
1-a : 0.01 mm (850°C ; 1 時間) , 1-b : 0.005 mm
(950°C ; 1 時間)

(2) 0.03 mm 厚以上

2-a : 0.03 mm (850°C ; 1 時間) , 2-b : 0.05 mm
(950°C ; 1 時間)



第 3.1.17 図



第3.1.17 図 各純度の異方性50パーマロイのX線回折写真

- | | | |
|----------------|---------------|-------------|
| (1) 圧延組織 | 1-a : 試料 №1 , | 1-b : 試料 №2 |
| (2) 850℃, 10分 | 2-a : 試料 №1 , | 2-b : 試料 №2 |
| (3) 1050℃, 2時間 | 3-a : 試料 №1 , | 3-b : 試料 №3 |

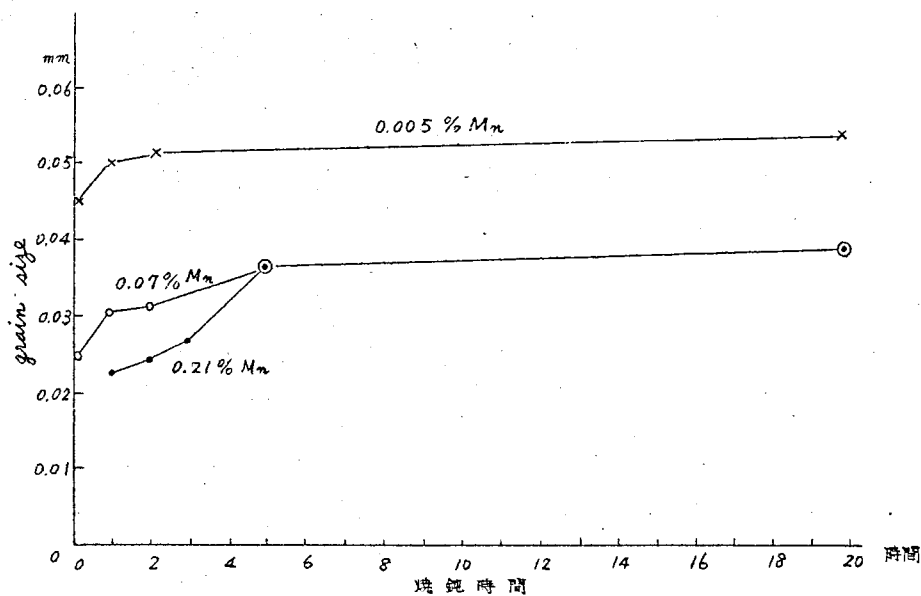
850℃; 10分, 950℃; 1時間および1050℃; 2時間の熱処理を行った場合、Mn 無添加の市販素材試料は (a) におけると同様に [211] 繊維軸の繊維組織を示しているが、高純度素材試料はいずれも立方組織であった。しかし、№2, №3は900℃; 1000℃ 処理で極めて明瞭な立方組織であるのに対して、№1はこれらに比してかなり、鮮明でなく、ある程度立方方位からづれた結晶粒の混っていることが認められた。

(2) 結晶粒の大きさ

冷間強圧延した50%パーマロイの再結晶組織が熱処理条件や Mn 添加量などによって著しく影響を受けることは磁氣的性質および再結晶組織の変化から明らかになったが、さらに再結晶過程を明らかにするため、結晶粒の大きさの変化の模様を調べた。

結晶粒の大きさは、ある距離の直線上を横切る結晶粒の数を光学顕微鏡で数え、その長さを粒の数で割って平均径の大きさとして決定した。この場合、結晶粒の数は少なくとも100個以上をとり、また5箇所以上の場所で測定した値の平均をとった。

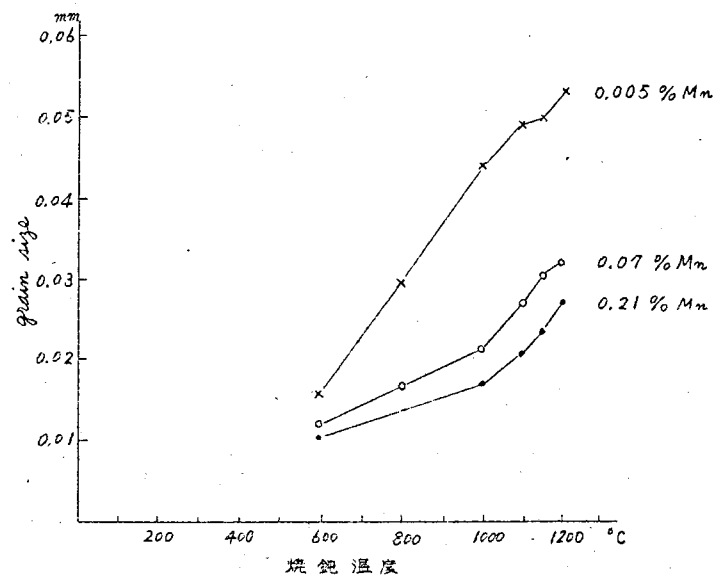
市販素材を使用した試料で Mn 無添加, 0.07%Mn および 0.21%Mn を含む場合の1150℃, 5分~20時間の熱処理後の結晶粒の大きさと時間との関係および600℃~1200℃; 1時間後の結晶粒の大きさの変化をそれぞれ第3.1.18図および第3.1.19図に示す。何れの試料も熱処理温度が高く熱処理時間の長いほど結晶粒は大きい。同一の熱処理条件では Mn 含有量の少い



第3.1.18図 焼鈍時間と grain size との関係 1150°C (水中中): 急熱 急冷

x: 0.005% Mn, o: 0.07% Mn, •: 0.21% Mn

ものほど結晶粒は大きくなる。
また 0.07 および 0.21% Mn 試料では 1150°C, 5 時間の熱処理で細かい結晶の間にこれと結晶方位がことなり、大きさも大きい結晶粒がまじっているのが観察され、20 時間後ではこの結晶粒が相当大きく成長して 0.1 mm に達するものが混在している。



第3.1.19図 焼鈍温度と grain size との関係

焼鈍時間: 1 時間 (H₂) 急熱 急冷

x: 0.005% Mn

o: 0.07% Mn

•: 0.21% Mn

結晶粒の大きさ: D の対数と再結晶温度: $T^{\circ}K$ の逆数との関係を示せば、第3.1.20図のようになる。これから分るように、Mn 無添加と他の 2 つの試料に

対するものとは様子がことなり、前者では全温度範囲に亘って直線であるのに対して、後者では折線で結ぶ形となっている。これは、Mn 無添加では、全温度範囲で同一の結晶成長過程であるのに対して後者では、ある温度を境にして、結晶粒成長の機構がことなっていることを示している。

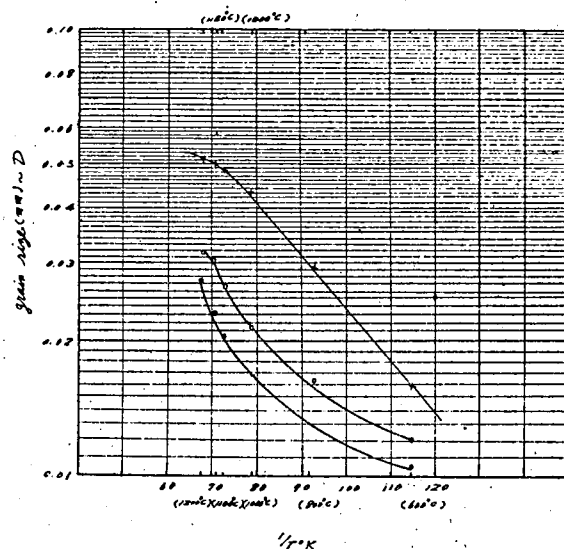
試料厚みが 0.1 mm から 0.005 mm まで変ったときの結晶粒の大きさを第 3.1.2.1 図に示すが、同一試料では熱処理温度が高いほど結晶粒は大きく、同一熱処理条件では厚みの厚いほど大きい結晶粒となることが認められた。

高純度素材を使用した試料においては、FeNi に Co および、Co, Mn を添加するに従い、すなわち異種元素の種類が増す順に結晶粒の大きさが小さくなる。これは立方組織の鮮明度と対応している。この模様を第 3.1.2.2 図に示している。

3.1.4 実験結果の考察

(1) 結晶組織と磁性との対応

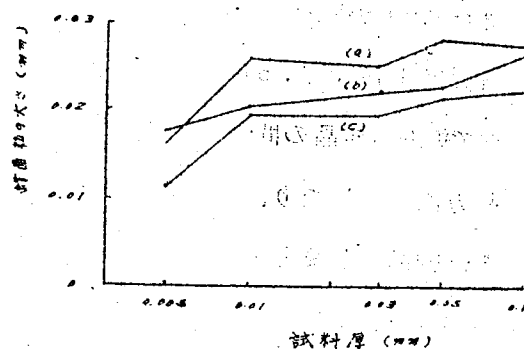
異方性 50% パーマロイの磁性が熱処理条件および添加 Mn 量などによって著しく影響されることが明らかとなった。この磁性の違いは結晶組織の違いによってでてくることが考えられるので、各々の場合の磁性と結晶組織との対応について検討する。



第 3.1.2.1 図 $\log D - 1/r$ 曲線

焼鈍時間: 1 時間 急熱・急冷 (水中)

\times : 0.05% Mn
 \circ : 0.07% Mn
 \bullet : 0.21% Mn



第 3.1.2.2 図 異方性 50% パーマロイ

厚みと結晶粒の大きさの関係

(a) 1050°C (4Hr): 1 時間 急熱・急冷
 (b) 950°C (4Hr): " " " "
 (c) 850°C (4Hr): " " " "

(a) $\frac{Br}{Bs}$ の大きさと

結晶組織との関係

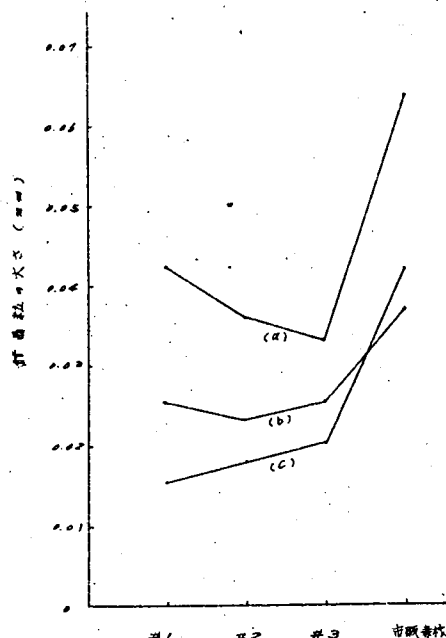
立方組織があらわれて、
圧延方向が磁化容易軸と一致し、しかも磁気異方性の大きい場合には、 $\frac{Br}{Bs}$ は 1 に近づく。0.07% 以上の Mn を含む試料および高純度試料の Br は熱処理温度が高くなるに従い大きくなる。これは圧延組織が 600℃ 附近より立方組織へと再結晶し、次第に立方組織の占める割合が大きくなり、かつ、加工歪や不純物の除去が進んで行くのに対応する。1150℃ ; 1 ~ 2 時間で Br が最高となるのは、立方組織が殆んど

完全で歪も殆んど除去されるためである。これ以上の長時間、または、1300℃ の高温で Br が減少するのは、立方方位とことなる結晶方位をもった二次再結晶粒の発生によるものである。この二次再結晶粒は立方組織中に異常に大きな結晶粒として混在するもので、光学顕微鏡で一次再結晶粒と区別して観察され、また、X 線の結果も二次再結晶組織の存在を確めた。

厚みの薄い材料および高純度試料の No. 1 が X 線解析の結果、立方組織が他のものに比してやや鮮明さを欠いているため これらの $\frac{Br}{Bs}$ が幾分低いことは説明がつく。

Mn 無添加試料では Br の値は再結晶熱処理温度で著しく変化せず、Bs の 60~70% の範囲にある。この結晶組織は 600℃ 以上の熱処理で [211] を繊維軸とする繊維組織であることが認められた。いま、単結晶で [211] 方向に磁化した場合に、 $\frac{Br}{Bs}$ を芽の理論²⁵⁾ によって計算してみる。すなわち、結晶軸が立方軸に対して $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ の方向余弦をもつ 場合には、残留磁気 Ir は

$$Ir = Is / (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \dots\dots\dots (3.1)$$



第3-1-22図 各種純度の要約性ハニマロイフ

結晶粒の大きさ比較

- (a) 1050℃ (水素中) ; 2時間、急冷
- (b) 950℃ (") ; 30分、" "
- (c) 850℃ (") ; 10分、" "

となる。こゝに I_s は飽和磁気である。従って $[211]$ 方向の方向余弦を入れると $\frac{I_r}{I_s}$ または $\frac{Br}{B_s}$ は約 0.61 となる。一方、磁化容易軸が $[001]$ の立方格子の無方向多結晶材料では、 $\frac{I_r}{I_s}$ の容易軸 $[001]$ から困難軸 $[111]$ までの間の平均をとると $\frac{I_r}{I_s}$ 従って $\frac{Br}{B_s}$ は約 0.83 である。このことから、 $[211]$ 方向の繊維組織に他の結晶方位の結晶粒の存在を考慮すれば、このときの $\frac{Br}{B_s}$ が 60~70% であることは説明がつく。

Mn を含まない場合に 500℃~600℃ で立方組織が僅かに認められたが、このような温度では圧延組織も残って機械的歪が十分回復していない（このことは、 H_c がこの当りで急激な変化がおこっていることからとも言える）。従って、この温度範囲では立方組織があるにもかかわらず $\frac{Br}{B_s}$ の値が高くない。

(b) H_c の大きさと結晶組織とくに結晶粒の大きさとの関係。

H_c は前章に述べたように材料内部の歪、不純物によって敏感に影響され、高温かつ長時間の熱処理によって、歪、不純物がとり去られ、 H_c の値は小さくなる。

異方性 50% パーマロイでは、角形ヒステリシスを示し、立方組織を保っている必要から、熱処理温度・時間に制限があるが、この場合も温度が高く、時間の長い程 H_c は小さい。Mn 無添加の場合には、500℃ で、Mn 添加試料では 600℃ で急激に H_c が減少しているのは、圧延組織から再結晶組織がではじめる温度がそれぞれ 500℃; 600℃ であるのに関連している。すなわち再結晶によって、加工による内部歪が一段と緩和され、また立方組織が圧延方向に磁化容易軸に一致するようになるためである。

H_c におよぼす Mn 含有量の影響は Br に対するほど著しくない。従って、再結晶組織の差異もそれほど H_c には効いて来ない。0.005~1.4% Mn の範囲では 0.6% 以上の Mn を含む 2 試料のみ H_c が大きくなり、0.26% 程度まではかえって Mn 量の多い程 H_c は小さい傾向が見られる。この事実は、Mn が多い程、立方組織の完全性が大きく、また 0.26% 程度まで脱酸・脱硫効果を行って H_c を下げるが、これを超えると、かえって不純物として残存して H_c を悪くするものと考えられる。

多結晶材料においては結晶粒が存在し、これが磁区の動きの妨害となることが考えられる。Fe および SiFe について、Yensen & Ziegler²⁶⁾ や Ruder²⁷⁾ 等により、 H_c と結晶粒の数従って結晶粒の大きさとの関係が調べられ、実験的に H_c が結晶粒の大きさ D の逆数と直線関係にあることが見出されている。第 3.1.2.3 図は Mn 無添加試料および 0.07%, 0.21% Mn 試料における H_c と $\frac{1}{D}$ の関係を示す。Mn を含む 2 試料ではその再結晶組織が明瞭な立方組織をもつ範囲、すなわち、1000℃~1200℃; 1 時間および 1150℃ 5 分~5 時間の熱処理の場合に対しては直線関係を示し、800℃ 以下の熱処理に対するものはこれらから外れている。また、

Mn 無添加の試料では前者と全く違った傾斜をもった直線関係が各種の熱処理にわたって成立している。このことは、Hc と結晶粒の大きさとの関係が、結晶粒の相対的な方位の違いによって変わって来ることを示す。無添加の場合に、1つの直線関係であらわせるのは、結晶成長が同じ結晶組織を保ちながら、一つの機構で進むことをいあらわしている。

(2) 再結晶過程におよ

ぼす Mn の影響

Cu, Ni, Ni-Fe などの

面心立方格子型の金属を強

冷間圧延して適当な熱処理を施すと立方組織に再結晶することが知られている。²⁸⁾ 面心立方格子型の30%以上のNiFe合金については、Dahl, Snoek & Burgers等によって、系統的に研究²⁹⁾されている。すなわち、90%以上冷延すると(100)[112] + (112)[111]の圧延組織となり、500℃以上の熱処理をすると(100)[100]の立方組織に再結晶しはじめ、800℃以上で完全に立方組織となる。そして、二次再結晶は1200~1300℃でおこり、その組織は立方方位から回転角30°および38°回転した組織となることを確めた。この立方組織を妨げる条件は冷間圧延率の低いこと、低温度の最終焼鈍、微量のCo, Alが妨害元素であることを述べている。しかし乍ら、二次再結晶のできる諸条件についての詳細な実験は行われていない。

Coを含む市販素材を使用した試料においても、0.07%以上のMnを含む場合には、その圧延組織、600℃以上の立方組織があらわる様子および1300℃の高温での二次再結晶などは全くDahl等の報告と一致している。

Mnを殆んど含まない場合には、500℃, 600℃の熱処理で立方組織がわづかに認められる

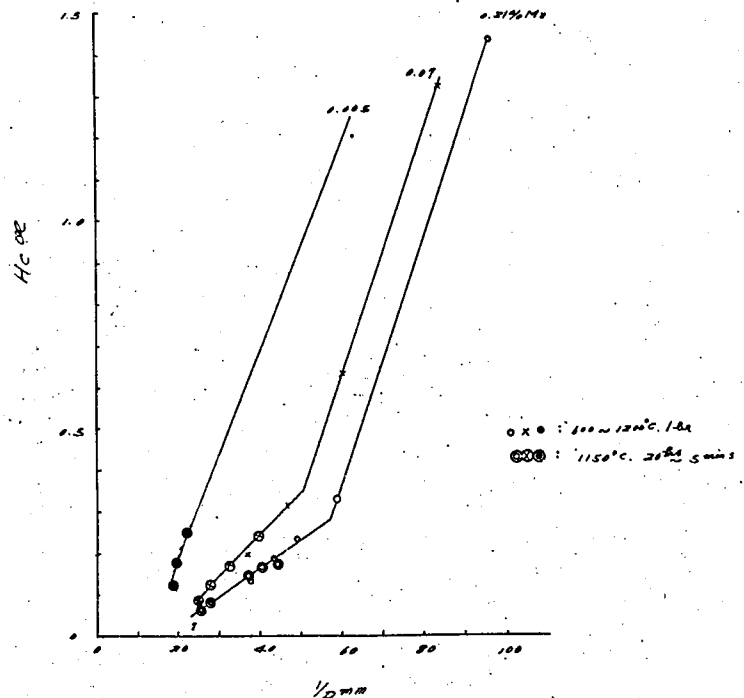


図3.1.2.3 再結晶処理後のHcと結晶粒の大きさの逆数の関係

るが、800℃以上では〔211〕(?)となる。この組織が一次再結晶に続く二次再結晶組織か圧延組織からの連続的な結晶成長によるものかは明瞭ではないが、いづれにしても、600℃以上、5分より長い処理での結晶成長は連続的な結晶成長であることは明らかである。従って、Mn を含まない場合は、添加したものと全く再結晶過程がことなることは明らかとなった。

一方、Co の極めて少ない素材を使用した試料では Mn を添加しなくても Dahl 等の結果と一致している。従って、Co が立方組織の妨害元素として作用するように考えられるが、この試料に Co を故意に添加した場合も同様の結果を得ている。従って単独の Co のみで立方組織が妨害されるかどうかは疑わしい。

しかしながら以上の実験結果とその考察から、Mn は二次再結晶を阻止するか、ないしは二次再結晶に移行する温度を高める効果をもつことが結論される。さらに立方組織を認める熱処理温度が Mn 添加の有無によって差のあることから、Mn は変形からの回復過程における回復速度にも影響のあることを示している。

Mn は従来より脱硫・脱酸の効果をもち、加工性をよくするために添加されて来たが、再結晶過程にも大きな影響をもつことを確めた。したがってすぐれた異方性50%パーマロイを得るには、二次再結晶粒成長の温度が加工歪を充分除く温度より高くなるように Mn を添加する必要がある。しかし、その添加量が過剰の場合には、不純物として磁性とくに Hc を悪くする。0.2~0.3%程度の Mn を添加するのが最適であった。

(3) ま と め

以上の実験結果とその考察から、異方性50パーマロイの試作条件をまとめると、次のようになる。

(i) 真空溶解・鋳造した50%NiFe (約0.25%Mnを含む)を圧延率99%の強冷間圧延して約1150℃、約2時間の熱処理を施せばすぐれた角形ヒステリシス特性が得られ、Br は約15000 Gauss ($\approx 0.95 B_s$)、Hc は0.08 Oe 程度であった。

(ii) 0.01mm, 0.005mm の薄い試料では角形ヒステリシス特性は得られるが、厚いものに比してその特性は悪くなる。

(iii) 市販素材を使用した50%NiFe (Co $\approx 10^{-1}$ %を含む)で、0.07%以上の Mn を含んだ場合には、1100℃~1200℃の熱処理で立方組織となり、 $\frac{Br}{B_s} \approx 80 \sim 95\%$ に達しすぐれた角形ヒステリシス特性を示す。一方、Mn 無添加の場合は、Br はせいぜい B_s の70%にすぎず、立方組織は500℃~600℃の低温熱処理で僅かに認められるに過ぎない。

(iv) Mn は二次再結晶を阻止するか、ないしは二次再結晶温度を高くする効果をもつ。この結果、すぐれた角形ヒステリシス特性を得るには適量 (約0.2~0.3%) の Mn を添加する必要

がある。

(V) Co 含有量の極めて低い高純度 50% NiFe では Mn を添加しなくても、角形ヒステリシス特性を得る。しかし、Mn を添加した場合の方が立方組織はよりで易い。

第 3・2 節 異方性 50 パーマロイへの第 3 元素

添加による磁氣的性質への影響

異方性 50 パーマロイは適当な強冷間圧延と再結晶熱処理との組合せによって立方組織ができ、圧延方向に磁化容易軸を一致させてすぐれた角形ヒステリシス特性を示す。最近、高透磁率材料は従来より高い周波数領域で用いられるので、渦流損その他の交流損が問題となって来た。従って、使用材料の厚みを薄くし、また材料の固有抵抗を高めることが要求されて来る。異方性 50 パーマロイでは試料を薄くすると鋭い立方組織が得がなくなり、その結果角形性は悪くなって、Hc も増加する。

電気固有抵抗を増して、しかも立方組織を損わずにすぐれた角形ヒステリシス特性を示す材料を得るため、50% NiFe 合金に第 3 元素として Mo, Cr, Cu を添加し、その電磁氣的性質への影響を調べた。

3・2・1 試料および実験方法

合金素材としては前節に述べた昭電電解鉄および Falconbridge 電解 Ni を酸洗・水素焼鈍したものを用いた。Fe: Ni = 55 : 45 に 0.3% Mn を添加したもの約 700 gr を真空溶解し、熔融した状態へ Mo, Cr, Cu をそれぞれ添加して鑄造した。各元素の添加率は 1, 2, 3% の三種類である。これらの試料は熱間圧延、酸洗ならびに中間焼鈍の後、冷間圧延で 0.05 mm 厚、巾 10 mm テープ試料に加工した。この際の冷間圧延率は 99% である。磁気測定用として、マグネシア層間絶縁した巻鉄心（内径約 26 mm, 外径約 30 mm, 高さ 10 mm, 重量約 7 gr）を用いた。

熱処理は高純度乾燥水素中で 600℃ から 1300℃ にわたる温度に急熱して 1 時間保持の後、急冷した。熱処理の終った試料は外部からの歪を避けるため、ケースに入れて巻線した。自記磁束計²⁴⁾によって静磁気特性を測定した。

また電気固有抵抗の測定用試料として、直径 2 mm, 長さ 300 mm の棒状試料を作り、水素中 1000℃ ; 2 時間の熱処理を行って、電位差計法によって固有抵抗を測定した。

第3.2.1表に使用した試料の
分析結果を示しておく。

3.2.2 実験結果

(1) 電気固有抵抗

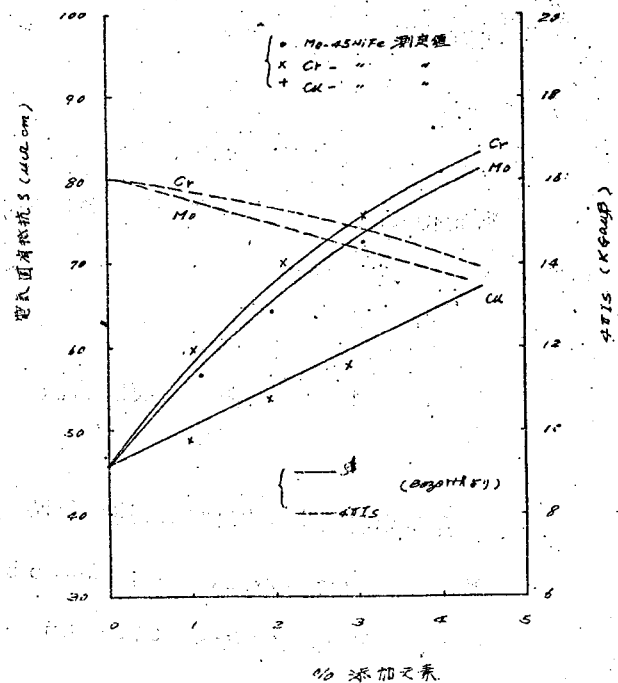
第3.2.1図に使用した試料の
添加元素による固有抵抗 ρ の変
化の模様を示す。これから分る
ように Mo, Cr, Cu を添加する
と ρ はかなり高くなり、ことに
Mo, Cr, ではその影響が著
しい。なお、同図には、これら
の合金 ρ およびBsについて、
Bozorthによつて報告され
た値¹⁾を併せて示してある。

(2) 熱処理温度による磁性 の変化

第3.2.2図に Mo, Cr, Cu を
夫々添加した試料を600℃か
ら1300℃に、1時間保持した
後の磁性と熱処理温度との関係
を示す。また第3.2.3図は、こ
れらの試料について、最も角形
ヒステリシス特性のすぐれた熱
処理を施したときの磁化曲線を
示す。

第3.2.1表 実験試料分析結果

	添加元素 %	Ni %	Mn %
1 Mo	1.12 Mo	44.31	0.25
2 Mo	1.95 Mo	44.90	0.28
3 Mo	3.01 Mo	44.58	0.26
1 Cr	1.03 Cr	45.01	0.25
2 Cr	2.11 Cr	44.43	0.28
3 Cr	3.10 Cr	44.26	0.26
1 Cu	0.98 Cu	44.33	0.23
2 Cu	1.93 Cu	44.93	0.29
3 Cu	2.88 Cu	45.10	0.24



第3.2.1図 45%NiFe に Mo, Cr, Cu 添加による

電気固有抵抗
(線は Bozorth: Ferromagnetism に示す)

(a) Br および角形ヒス

テリシス性に対する

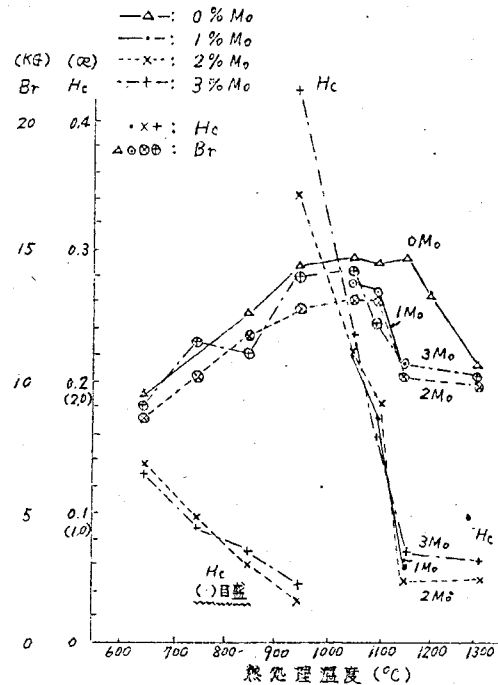
影響

いずれの添加元素も無添加の場合に比べて Br を減少させるが、熱処理温度とともに Br は増して来て、950~1100℃ 附近で最大となり、それ以上の温度では減少して行く傾向は第3元素を添加しない試料の場合と同じである。

添加元素による Br の減少は各元素の間で比較すると Cu が最も影響が少なく、Mo, Cr の順に減少している。 $\frac{Br}{B_m}$ の値は添加することによってやや落ちるが、その影響の仕方も Cu, Mo, Cr の順である。しかし、適当な熱処理温度で焼鈍すると、いずれも $\frac{Br}{B_5} \approx 93\%$ に達して、すぐれた角形ヒステリシス特性が得られる。

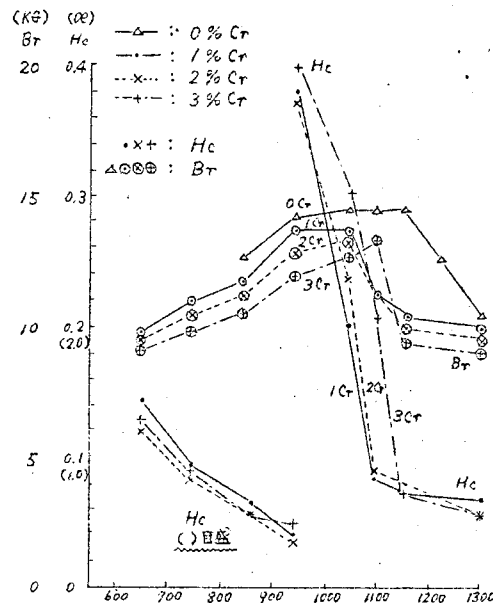
Br が高く、ヒステリシス・ループが角形となる熱処理温度範囲は、無添加試料の950℃から1200℃、にわたるのに対して、Cu 添加では950℃ から1100℃, Mo; Cr 添加の場合には950℃から1050℃ と狭くなっている。

各元素の含有量による Br



第3.2.2図 第3元素を添加した異方性パーマロイの磁性と熱処理温度との関係

(a) 1~3% Mo 添加 (各温度: 水素中 / 時間 急熱急冷)



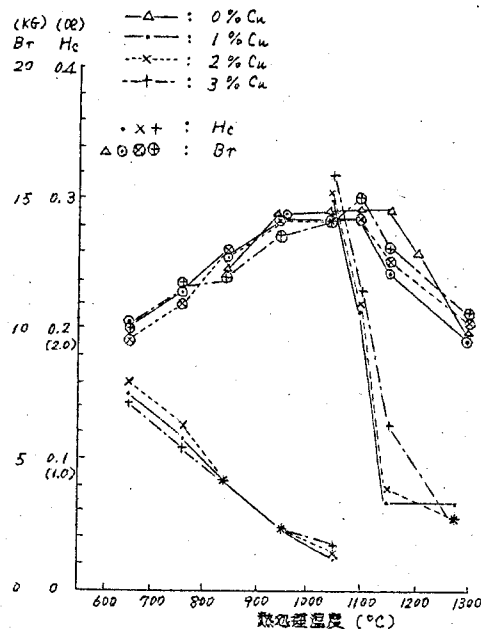
第3.2.2図 第3元素を添加した異方性パーマロイの磁性と熱処理温度との関係

(b) 1~3% Cr 添加 (各温度: 水素中 / 時間 急熱急冷)

の減少は Cu の場合は 1~3 %
 の含有量でほぼ同じ程度である
 が、Mo, Cr 添加では Br の絶
 対値は添加量の増す程、減少す
 る。一方、 $\frac{Br}{B_m}$ および角形性
 は Cu, Mo, Cr とも適当な熱
 処理をほどこす場合には、1~
 3 % の範囲では、各各の含有量
 によって変化を受けないことが
 明らかとなった。

(b) Hc に対する効果

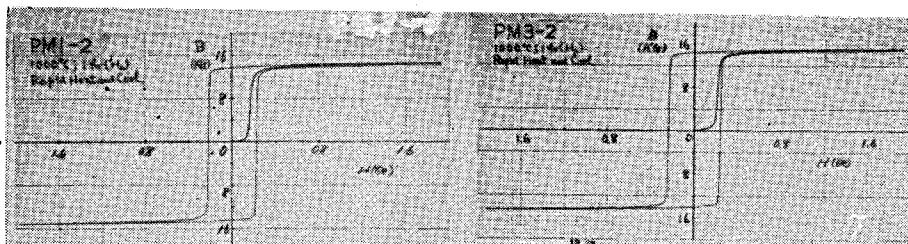
第3元素として Mo, Cr, Cu
 を添加した場合に、熱処理温度
 が高くなるにしたがい Hc は減
 少するが、いずれも同じ傾向で
 ある。



第3.2.2図 第3元素を添加した異方性パーマロイ
 の硬さと熱処理温度との関係

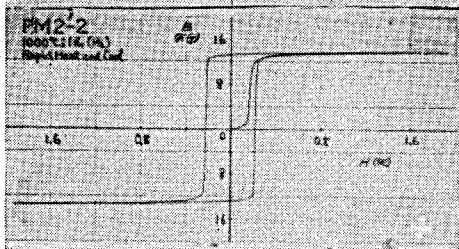
(c) 1~3% Cu 添加 (各温度; 水素中
 1時間, 急熱, 急冷)

1% Mo



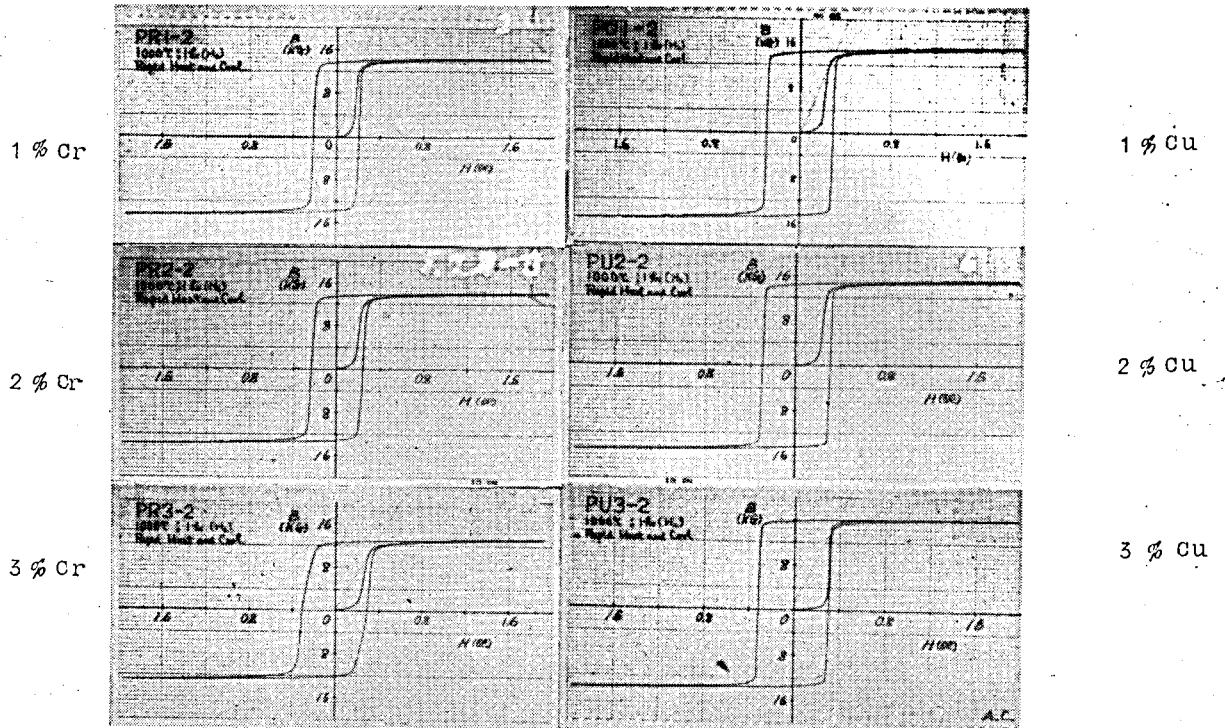
3% Mo

2% Mo



第3.2.3図 1~3% Mo, Cr, Cu を添
 加した異方性50 パーマロイ
 の角形ヒステリシス特性
 (1050℃) 1時間, 水素中,
 急熱・急冷)

図 3. 2. 3. 図



H_c に対する添加元素の種類の影響は、実験に用いた範囲内では大した影響は認められないが、Cu 添加の場合が最も H_c を大きくし、Mo, Cr の場合は無添加の場合よりかえって低い H_c を与えることを認めた。各元素の含有量の影響は大体量の多いものほど、 H_c が大きくなる。従って、 H_c に対する添加元素の影響は再結晶組織の状態や結晶粒の大きさなどが複雑に効いてくるため、系統的な効果は明確でない。

(3) 結晶組織への影響

Mo, Cr, Cu の添加による磁性への影響を明確にするため、再結晶組織を X 線解析によって調べた。Mo-K α 線 (40KV) を用いて透過回折写真をとって、これを解析して、結晶組織を決定した。

850℃から1150℃までの熱処理をほどこした試料について調べたがその結果を第3.2.2表に示す。すなわち、無添加の試料では、850℃から1150℃まで立方組織である。Mo, Crを添加した場合には、850℃から1050℃まで立方組織で、1100℃では結晶粒の粗大化が認められ、Cu添加試料では

第3.2.2表 X線解析結果

試料	熱処理温度	850℃	1050℃	1100℃	1150℃
1~3% Mo		C.C.	C.C.	G.C.	G.C.
1~3% Cr		C.C.	C.C.	G.C.	G.C.
1~3% Cu		C.C.	C.C.	C.C.	G.C.
0%		C.C.	C.C.	C.C.	C.C.

備考 C.C. : 立方組織 G.C. : 結晶粒粗大化・変形
熱処理は水素中、保持時間~1時間である。

850℃から1100℃まで立方組織を示し、1150℃ではじめて結晶粒の粗大化を認めた。各添加元素の含有量の違いによるX線写真の顕著な差は認められなかった。

3.2.3 実験結果の考察

(1) 磁性と結晶組織との関連性

Mn 0.3%を添加した45%NiFeにMo, Cr, Cuを1~3%添加した場合に、強冷間圧延して適当な熱処理によって立方組織ができ、その結果、角形ヒステリシス・ループを得ることができた。すなわち、1~3%以内のMo, Cr, Cuは立方組織を妨害することがない。ただしこれらの元素は二次再結晶に移行する温度を下げる効果を有し、二次再結晶による結晶粒の粗大化は無添加では1150℃をこえておこなうが、Cu添加試料では1150℃、MoおよびCr添加の場合には、1100℃ですでに認められた。磁性の方も各試料についてBrが減少しはじめる温度が、全くこの温度に対応している。

添加元素によってBrの値が少し低くなるのはBsが元素の添加によって下がるためであるが、これだけでは、Moの方がCrよりBsが低いので影響の仕方が逆になっている。従って、この原因のほかに、X線回折には現われない程度の立方組織の不完全性によるものと考えられる。

Hcに対する影響も第3元素添加によって、不純物が増加し、この結果、Hcが大きくなるというような簡単な結果にはなっていない。この原因として、前述した立方組織の完全性によって出てくることが考えられるが、さらに、Mo, Cr,などを添加することによって、磁気異方性常数、磁歪常数の減少がおこり、これによって、Hcの低下することが考えられる。

(2) ま と め

以上の実験結果とその考察から、異方性 50 パーマロイの Mo, Cr, Cu の第 3 元素添加による電磁氣的性質への影響をまとめるとつぎのようになる。

(i) 50% NiFe 合金に Mo, Cr, Cu を添加することによって電気固有抵抗は大きくなる。とくに Mo, Cr はその効果が著しい。

(ii) Mo, Cr, Cu を 3% 以内添加した場合に約 1000°C の熱処理を施すと $\frac{Br}{B_s} \approx 90$ % 以上のすぐれた角形ヒステリシス特性を示す。ただし、この場合、Br の絶対値は無添加に比して幾分下がる。

(iii) Mo, Cr 添加によって、Hc は幾分低くなる傾向を示す。

(iv) Mo, Cr, Cu の 1~3% 以内の添加は立方組織ができるのを妨害しないが、無添加の場合に比して、二次再結晶過程のおこる温度を下げる。

(v) 以上の結果から、異方性 50 パーマロイに第 3 元素を添加して電気固有抵抗を高くして角形特性を得るには、1~3% Mo を添加するのが、最も適當していることになる。

第 3.3 節 強冷間圧延 Ni-Fe 合金の磁性と

再結晶組織との関係³⁰⁾

面心立方格子型の約 30~100% NiFe 合金を強冷間圧延した場合の再結晶組織の問題については Burgers, Snoek, Dahl, Pawlek 等²⁹⁾ によって詳しい実験が行われ、また角形ヒステリシス特性を示す異方性 50 パーマロイは実用上、極めて重要な材料となっている。前節までに異方性 50 パーマロイの試作条件とその磁気および再結晶組織におよぼす Mn その他の添加元素の影響について述べた。

50% 近傍以外の組成の NiFe 合金について、再結晶組織と磁性との関連を明らかにする研究は詳しくやられていない。これらの点を明らかにするため、36~100% NiFe 合金について、冷間圧延率 99% の強冷間圧延した材料の磁性と再結晶組織との関連について調べた。この結果、36~100% NiFe の全領域にわたって立方組織が再結晶して現われるが、磁性は全く異った様相を示し、角形ヒステリシス特性は 50% Ni 近傍の合金のみしか得られないことを見出した。また、二次再結晶によって結晶粒の粗大化がおこり、高透磁率が強く低損失の 36%³¹⁾ パーマロイを得た。この材料は電気抵抗が大きく、高 Ni パーマロイに匹敵する好特性を示す。

3.3.1 試料および実験方法

試料に用いた素材は前節までに用いた昭電製電解鉄および Falconbridge 製電解 Ni で酸洗・水素焼鈍したものを使用した。36%, 40%, 45%, 50%, 60%, 80% および 100% Ni を含む NiFe に 0.3% Mn を加えたものをそれぞれ約 700 gr 真空溶解して鑄造した。熱間圧延, 酸洗ならびに中間焼鈍の後, 冷間圧延で 0.05 mm 厚, 巾 10 mm テープ試料に加工した。この際の冷間圧延率は 99% であった。磁気測定用として、マグネシア層間絶縁した巻鉄心 (内径約 26 mm, 外径約 30 mm, 高さ 10 mm, 重量約 6~8 gr) を用いた。

熱処理は高純度乾燥水素中で 600°C から 1300°C にわたる温度に急熱、1 時間保持して急熱した。また、二次再結晶を起こさせるため、徐熱・徐冷して長時間熱処理も行なった。磁気測定は、外部からの歪を避けるためケースに入れて巻線し、自記磁束計²⁴⁾によって直流磁性を測定した。第 3.3.1 表は使用した試料の分析結果を示している。

結晶組織は X 線解析によった。また参考のため、光学顕微鏡により蝕像の観察と結晶粒の大きさを測定した。X 線解析には Mo-K α (40 KV) を用いて透過回折写真によった。

第 3.3.1 表 実験試料の分析結果

	Ni %	Mn %
36% NiFe	31.87	0.20
40% "	39.43	0.26
45% "	45.09	0.27
50% "	49.91	0.23
60% "	61.02	0.27
80% "	79.78	0.24
100% "	99.87	0.23

3.3.2 実験結果

(1) 再結晶組織

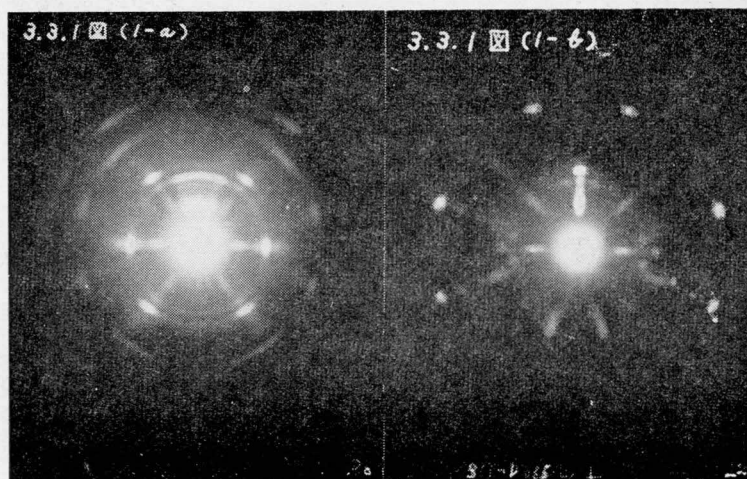
強冷間圧延した 36~100% NiFe の圧延組織および 650°C から 1300°C に急熱し、1 時間保持したときの X 線回折写真の例を第 3.3.1 図に示し、

この解析結果を第 3.3.2 表にかゝげる。

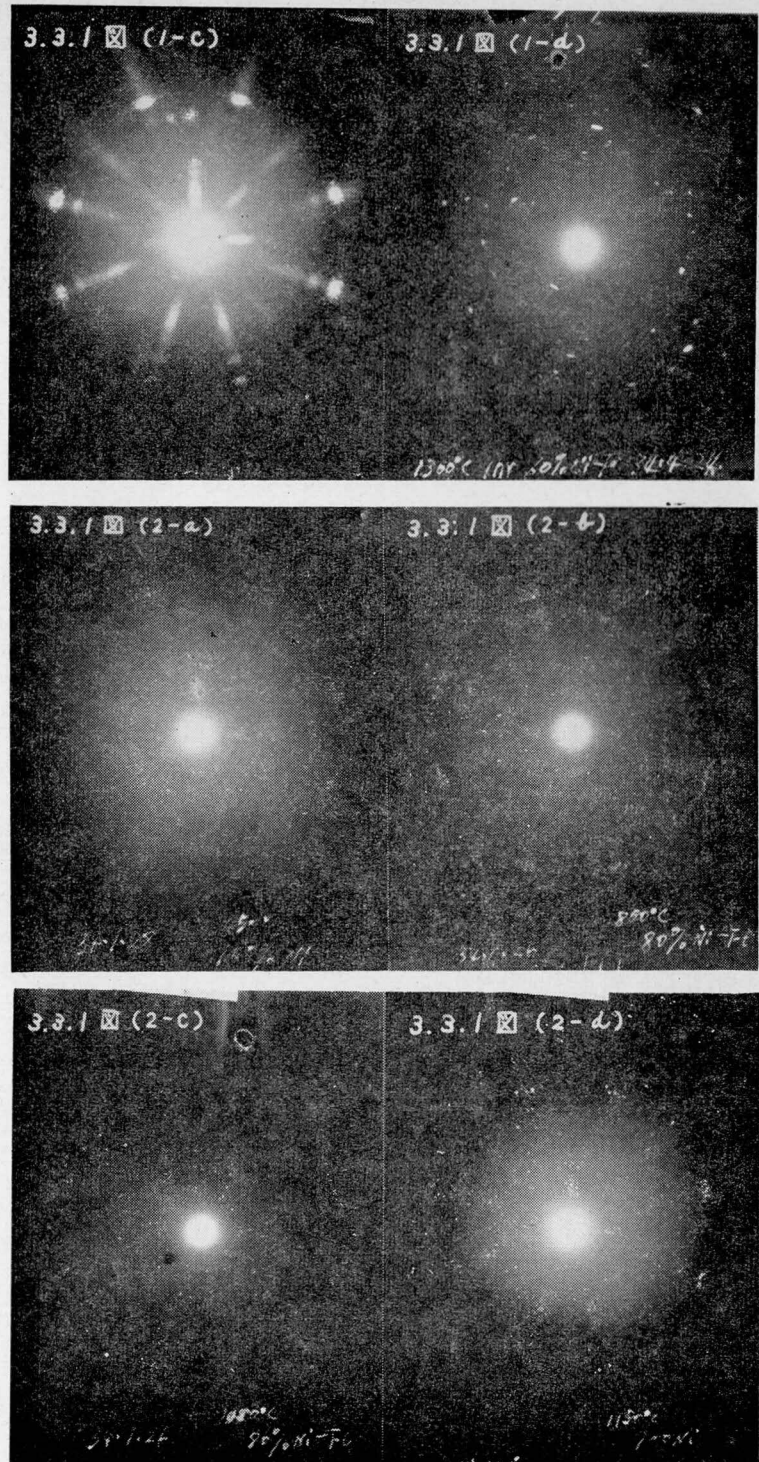
圧延組織は 36~100% Ni の全領域にわたって同じで [211] (110) + [111] (112) であらわし得る。

600°C 以上 1 時間の

第 3.3.1 図



熱処理では、温度が高くなるに従い、圧延組織が消えて、次第に立方組織があらわれてくる。しかしながら、36~60% NiFe では 850℃ 以上から結晶粗大化がおこるまで極めて鮮明な立方組織を示すのに対して、Ni%が増すに従い、その回折写真の回折点はかなり発散している。これは(100) [100] より少しづれた結晶粒が混在することを示している。一次再結晶組織から結晶粒の粗大化がおこる温度は Ni 含有量の多いものほど高くなっている。このことは、第 3.3.2 図に示すように、50% 以上の結晶粒の大きさと熱処理温度 $T^{\circ}\text{K}$ の逆数との関係からもわかる。すなわち、80% および 100% Ni では 850℃ から 1300℃ にわたってゆるやかに結晶成長することが認められる。一方、50%, 60% NiFe では立方組織を示す温度範囲ではゆるやかに成長して



第 3.3.1 図 36~100% NiFe の X 線回折写真

(1) 36~60% NiFe

1-a : 圧延 (45%Ni) , 1-b : 650℃ (36%Ni)
1-c : 1050℃ (40%Ni) , 1-d : 1300℃ (60%Ni)

(2) 80~100% NiFe

2-a : 650℃ (100%Ni) , 2-b : 850℃ (80%Ni)
2-c : 1050℃ (80%Ni) , 2-d : 1150℃ (100%Ni)

いくが、X線解析で立方組織を示さない温度で急激な結晶粒の粗大化がある。従って、Ni含有量が多くなるに従い、立方組織を示す範囲は大きい立方組織の完全性には劣る。一方、60%以下の低Ni側では、極めて鋭い立方組織を得るが、ある温度以上で二次再結晶がおこって結晶粒の粗大化が認められる。

蝕像観察の結果も同じであるが、この方法では腐蝕液、腐蝕時間などにより種々の形の像が認められる。ことに36~100% Niにわたる広い範囲のNiFe合金では化学的にもことなつた性質を示すので、蝕像法では一義的に結晶組織を決定することは難しい。第3.3.3図には観察した蝕像の例を示すにとどめる。

(2) 磁氣的性質

第3.3.4図は36~100% NiFe合金を各熱処理温度に1時間熱処理した際の磁化曲線の一例を示

第3.3.2表 X線解析結果

36~100% NiFe + 0.3 Mn (0.05mm厚、全延平-97%)

(A) 36~50% NiFe

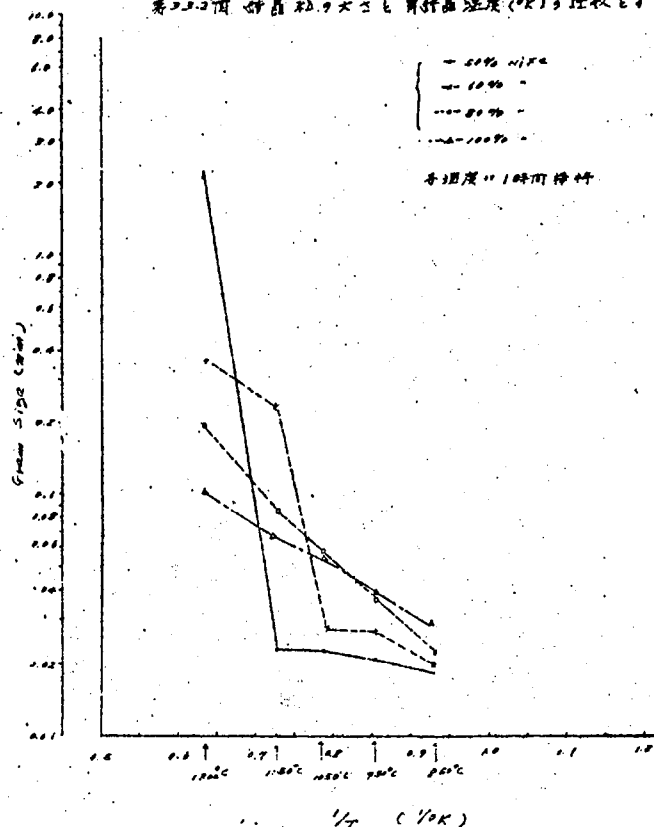
焼鈍温度 (1時間、水素中)	結晶組織			
	36%	40%	45%	50%
圧延	{112} (110) + [111] (112)			
650°C	{100} (100) + {112} ? (110)			
850°C	{100} (100)			
1050°C	{100} (100)			
1150°C	{100} (100)	{112} (?) + (210) (?)		
1300°C	{112} (110) + (210) (?): 結晶粒粗大			

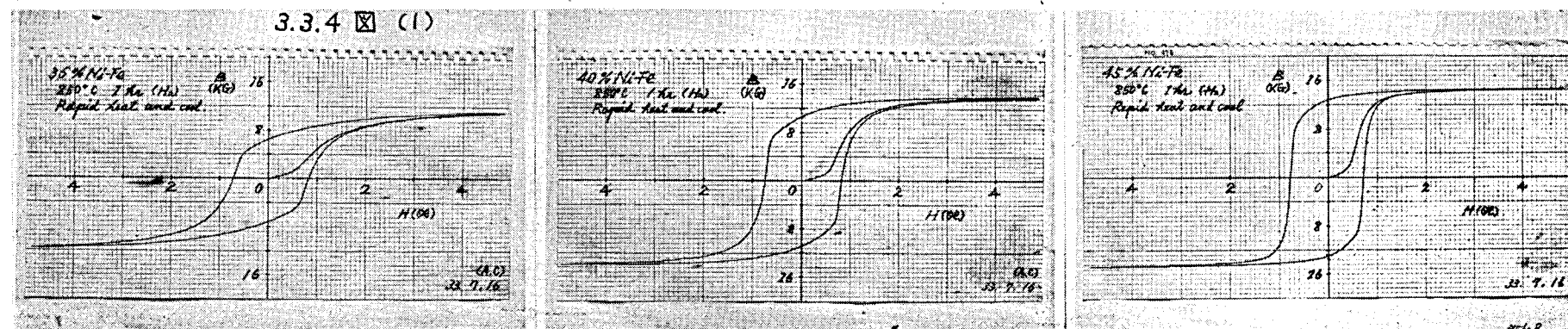
(B) 60~100% NiFe

3.3.2表

熱処理温度 (1時間、水素中)	結晶組織		
	60%	80%	100%
圧延	{112} (110) + [111] (112)		
650°C	{100} (100) + {112} ? (110)	{100} (100) : かなり鋭い結晶	
850°C	{100} (100)	{100} (100) : 650°Cより鋭い結晶	
1050°C	{100} (100)	{100} (100) : 結晶粒粗大	
1150°C	{100} (100) : 鋭い結晶粒粗大	{100} (100) : 相当鋭い結晶	
1300°C	{112} (110) + (210) (?)	{100} (100) : 結晶粒粗大	

第3.3.3図 結晶粒の粗大化と熱処理温度(°C)の関係と、例示

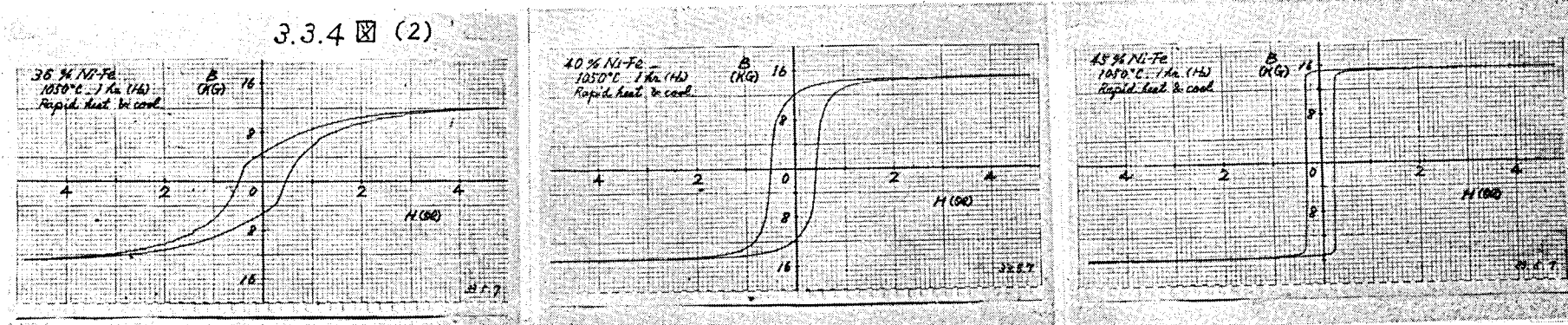




(a-1) 850℃

(b-1) 850℃

(c-1) 850℃



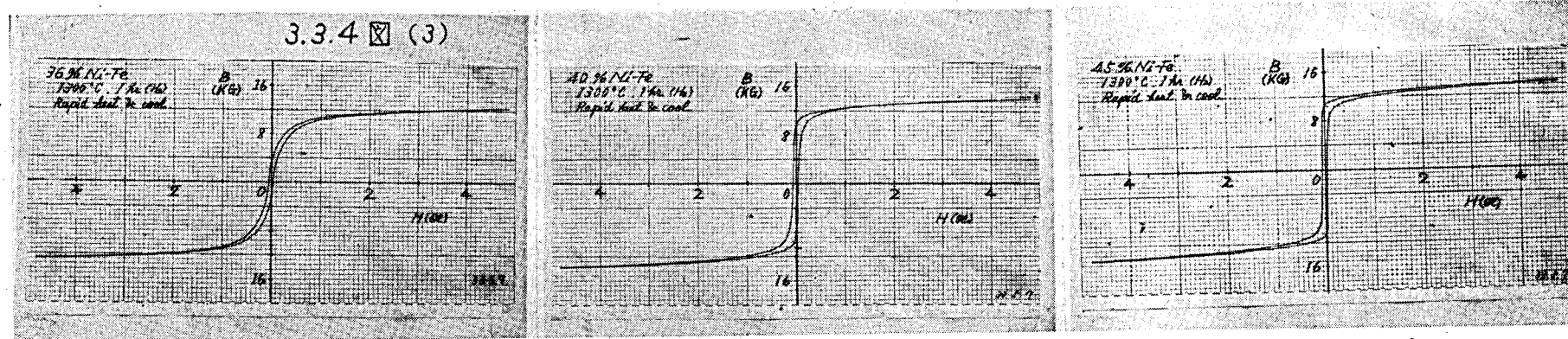
(a-2) 1050℃

(b-2) 1050℃

(c-2) 1050℃

第3.3.4図 再結晶熱処理した
強冷間延NiFe
合金の磁化曲線
0.05 mm (延率~
99%), 850℃;
1050℃および1300
℃ (H₂ 中); 1時間
急熱・急冷.

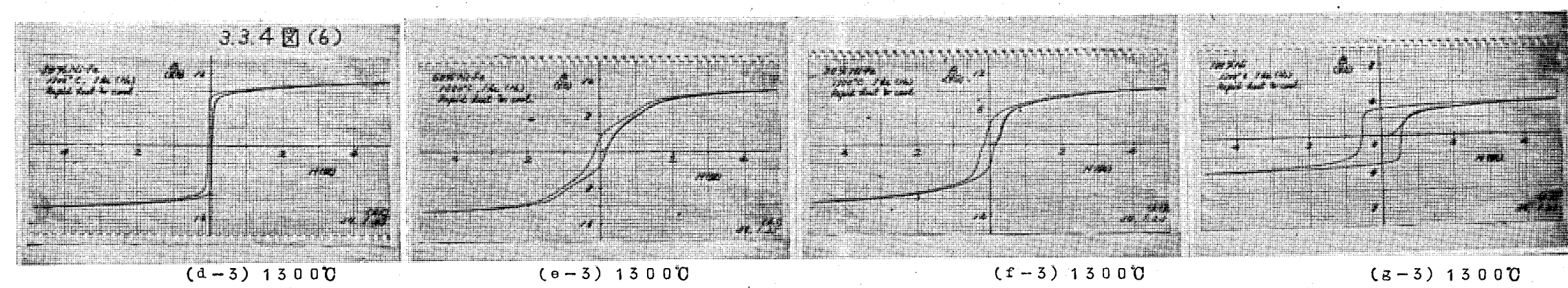
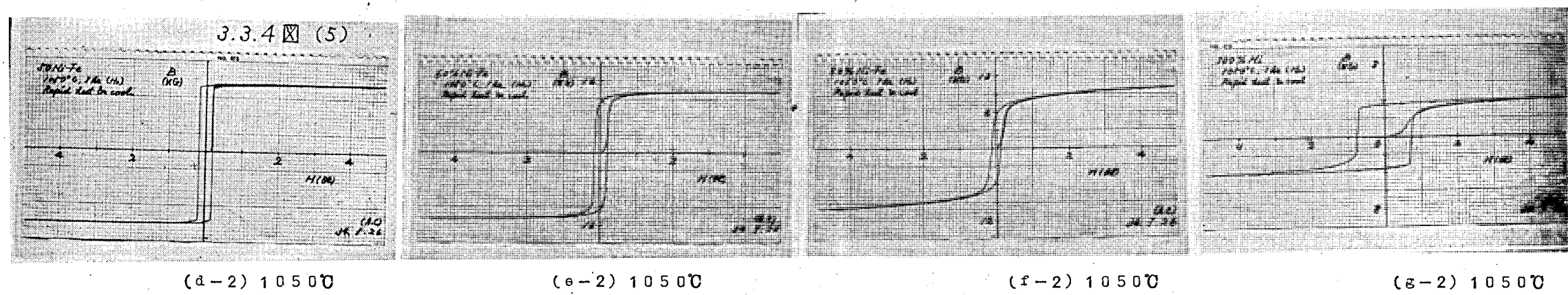
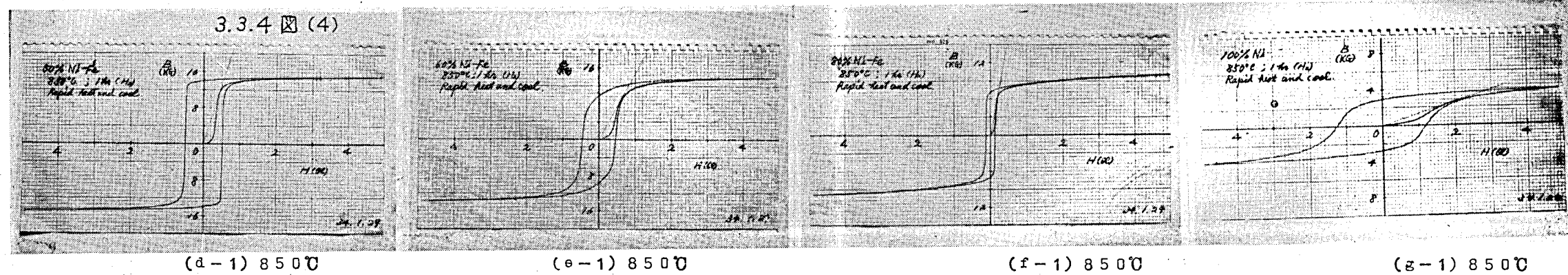
(a) 36% Ni, (b) 40% Ni
(c) 45% Ni, (d) 50% Ni
(e) 60% Ni, (f) 80% Ni,
(g) 100% Ni



(a-3) 1300℃

(b-3) 1300℃

(c-3) 1300℃



す。熱処理温度による

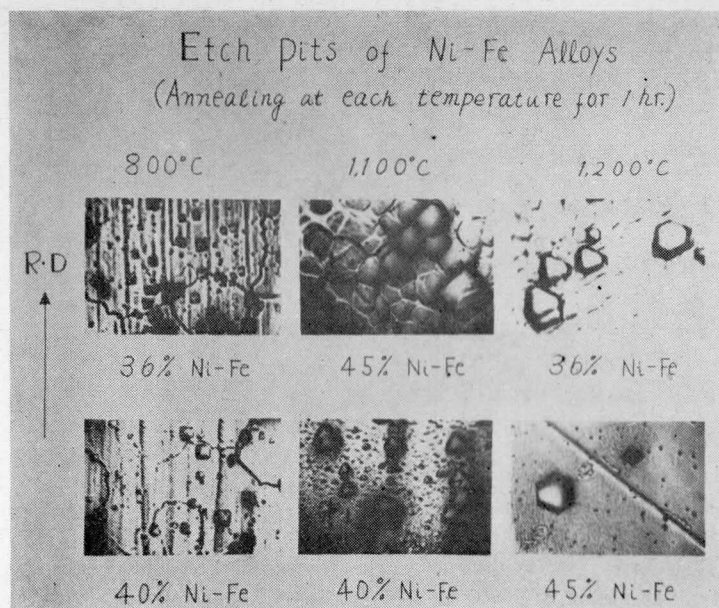
$\frac{Br}{Bs}$ および Hc の変化の様子を第 3.3.5 図および第 3.3.6 図にあらわしている。

(a) Ni 含有量による $\frac{Br}{Bs}$ の変化

Ni 量による $\frac{Br}{Bs}$ の変化の模様は、60% 以下の Ni を含む合金と 80 および 100% NiFe とに大別できる。すなわち、前者では熱処理温度と上昇とともに $\frac{Br}{Bs}$ は増して適当な温度範囲で最大となり、それ以上の温度では減少する。これに対して、80 および 100% NiFe では $\frac{Br}{Bs}$ 熱処理温度曲線には山らしいものは見られず、80% NiFe は温度とともに $\frac{Br}{Bs}$ は下って行き、100% Ni ではほぼ一定の値をとる。

$\frac{Br}{Bs}$ の絶対値は立方組織を示す 950°C から

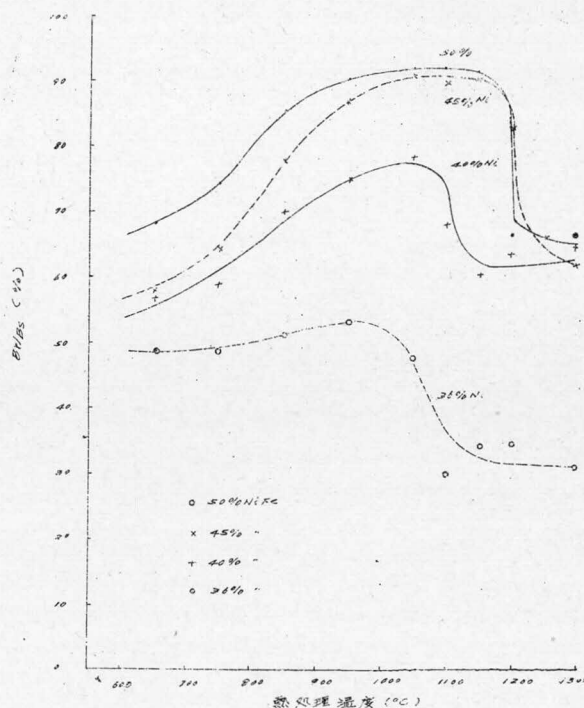
1050°C 附近のもので比較すると、45% および 50% NiFe を最大とし



第 3.3.3 図 強冷間圧延 NiFe 合金の再結晶組織における蝕像

(各温度に 1 時間保持, 急熱・急冷)

腐蝕条件: ピクリン酸溶液 (10 分~150 分) および塩化第 2 鉄塩酸溶液 (3~5 分)



第 3.3.5 図 熱処理温度による $\frac{Br}{Bs}$ の変化 (昇温度 1 時間保持, 急熱急冷)
(a) 36~50% NiFe

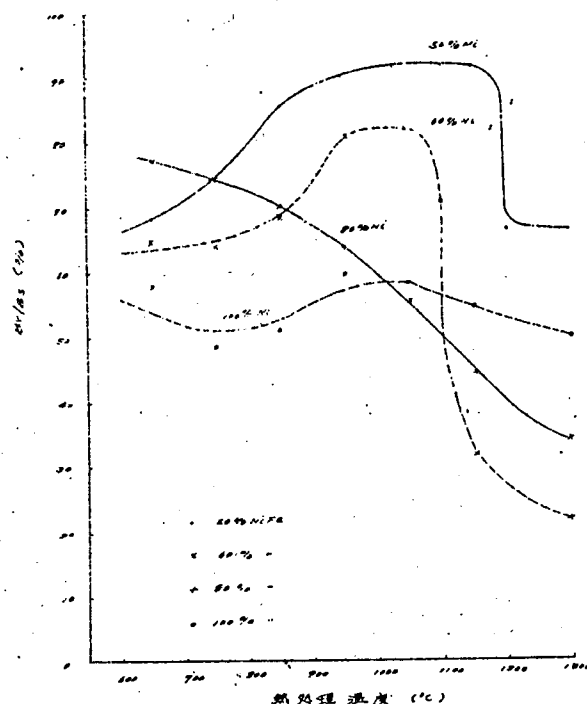
て Ni 側および Fe 側に行くにしたがって減少している。

ヒステリシス・ループの形は 50% 以下の NiFe 側および Fe 側に行くにしたがって減少している。

ヒステリシス・ループの形は 50% 以下の NiFe および Ni では角形または通常一般に見られるならかな形をとっているが、60% および 80% NiFe は 1150℃ 以上の熱処理では蛇形ヒステリシスを示す。すぐれた角形ヒステリシスは 50 および 45% NiFe の場合にのみ得られた。

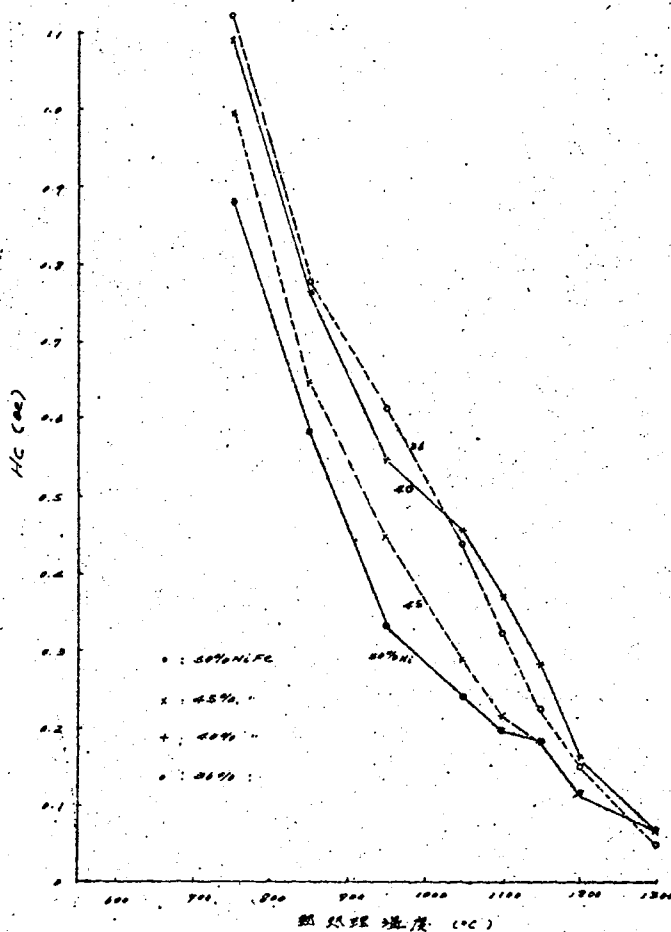
(b) Ni 含有量による Hc の変化

各温度に熱処理した場合における 50% 以下の低 NiFe 合金および Ni では温度とともに単調に減少して行く。その絶対値は 1150℃ までは Ni の方が低い、1150℃ 以上の熱処理では Ni の少ない方が Hc が小さくなる。60% NiFe は



第 2-25 図 熱処理温度による H_c の変化 (各温度 1 時間: 水中急冷・急冷)

162 50%、60% NiFe



第 2-26 図 熱処理温度による H_c の変化 (各温度 1 時間: 水中急冷・急冷)

(2) 50%、60% NiFe

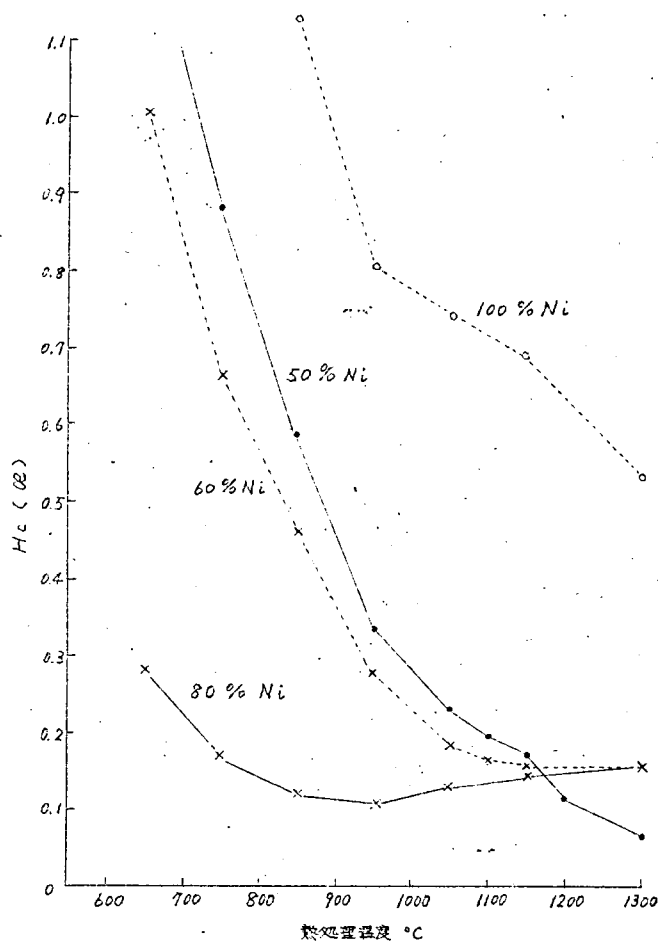
1050℃までは50% NiFeと同様に变化するが、1150℃以上の蛇形ヒステリシスとなるのに対応してその減少の割合が小さくなり、80% NiFeではその絶対値は他のものに比べて遙かに小さいが、600℃から900℃まで減少し、それ以上ではかえってHcは増加している。

(c) 50%Ni以下の NiFe合金の高温熱処理による Hcの改善

強冷間圧延して高温熱処理することによって二次再結晶して結晶粒が粗大化する。この場合、静磁気特性が改善されることが期待される。

50%以下のNiFeを強冷間圧延して1300℃の高温処理を施し、また、冷間圧延平均75%の50%NiFe 0.05mm厚試料を1300℃;20時間熱処理したときの磁性を測定した。これらの結果を第3.3.3表にまとめる。また、この場合の磁化曲線の一例を第3.3.7図に示す。

強冷間圧延しない50%NiFe材料では1300℃;20時間の熱処理で、 $H_c = 0.0600$ であるのに対して、強冷間圧延した50%NiFeのHcは表から分るように2時間で0.0460、4時間の処理で0.0400となる。この場合の結晶粒の大きさは、強冷間圧延しない試料では0.16mm

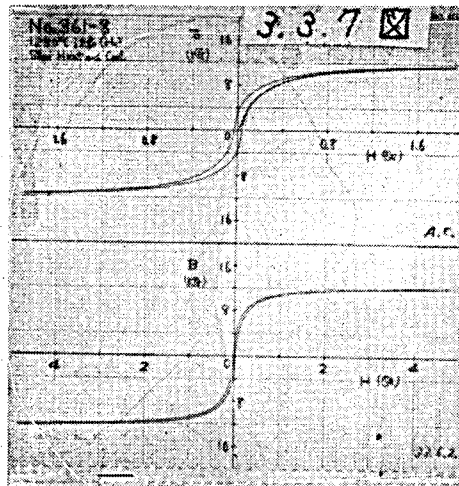


第3.3.6図 熱処理温度によるHcの変化
(各温度1時間; 水中; 急熱急冷)
(b) 50~100%NiFe

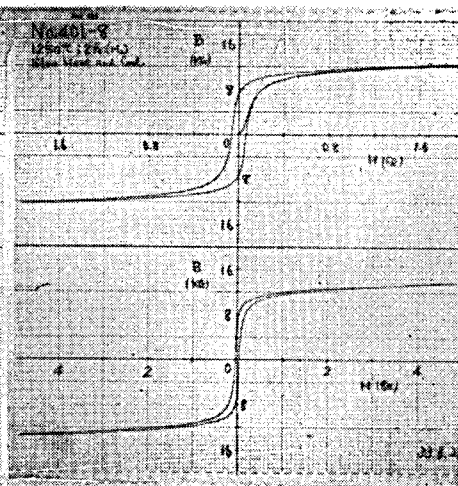
第3.3.3表 強冷間圧延NiFeの高温熱処理後のHc値

% Ni (圧延率~99%)	Hc ^{ae}	
	1300°C; 2時間 (水中)	1300°C; 4時 (水中)
36	0.036	0.024
40	0.066	0.046
45	0.052	0.044
50	0.046	0.040

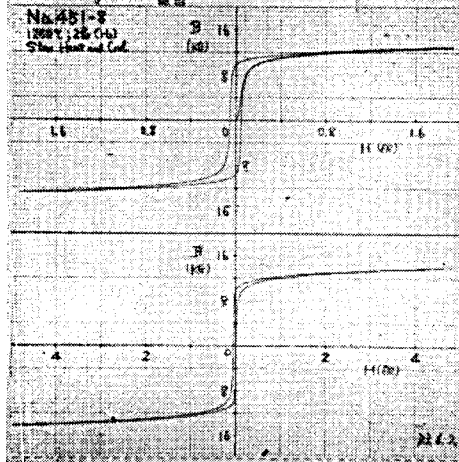
(a)



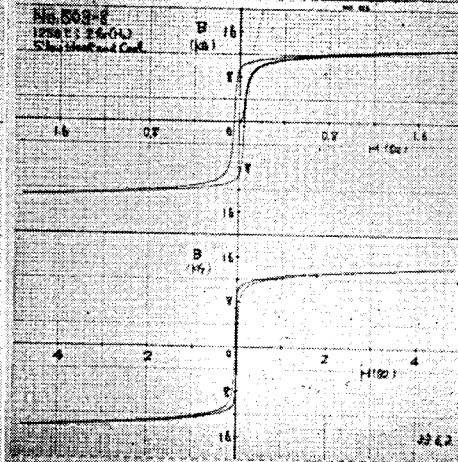
(b)



(c)



(d)



第 3.3.7 図 高温熱処理した強冷間圧延 NiFe
の磁化曲線 (1300°C; H₂ 中, 20
時間, 徐熱・徐冷)

(a) 36% Ni, (b) 40% Ni, (c) 45% Ni,
(d) 50% Ni

の大きさであるのに対して、強冷間圧延；1300℃；2時間の処理で試料表面での平均直径が2.1mm に達する粗大結晶の存在を観測した。

また、第3.3.3表から分るように、Hc は36%NiFe が最も低い値をとり、とくに36%NiFe がその固有抵抗が $78\mu\Omega\text{cm}$ である¹⁾ ことと考え合せて、二次再結晶熱処理により高抵抗の低鉄損材料として使用できることを見出した。

3.3.3 実験結果の考察

(1) 再結晶組織

面心立方格子格の36~100%NiFe を99%におよぶ強冷間圧延した場合の圧延組織が[112] (110) + [111] (112) で現わせる組織であること、また、一次再結晶組織が立方組織であって、約500℃近傍よりはじまることは、Dahl 等の結果と²⁹⁾ とよく一致している。しかしながら、Ni 量によって、その立方組織の完全性や、二次再結晶過程に移る温度への影響については、今まで、明らかにされていなかった。

80%および100%NiFe では650℃から1300℃にわたって不完全ではあるが立方組織であることは、X線解析結果のみならず、第3.3.2図に示すように850℃以上でDと $\frac{1}{T}$ が一つの直線関係があることから、立方組織をかえずに結晶成長していることを示している。

一方、60%および50%NiFe でX線解析で鮮明な立方組織をあらわす850℃から1100℃近傍まではD - $\frac{1}{T}$ は一つの直線にのるが、これ以上の粗大化の温度でこの直線からづれることは、80%および100%NiFe の結晶成長過程とことなることを示している。

(2) 磁氣的性質と結晶組織との関連

36~100%NiFe を強冷間圧延して再結晶処理を施した場合、その再結晶組織のかたを考慮して分類すると、60%以下のNiFe 合金と80%および100%NiFe とに分けられる。すなわち、前者では極めて鋭い立方組織が1050℃近傍であらわれてこれ以上の温度では結晶粒の粗大化がおこって立方方位からづれる。一方、後者では650℃~1300℃にわたって立方組織があるが、その方位がややづれてしかも温度とともに結晶粒が大きくなる。従って、磁性と結晶組織との関連をみる場合には、この両者を分けて考察する。

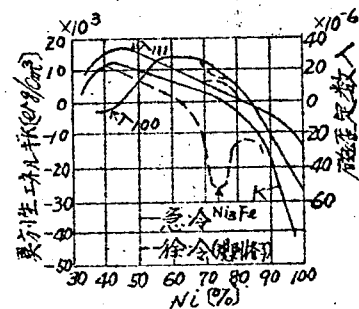
(a) 36~60%NiFe

このNi 範囲では再結晶組織とその熱処理温度との関係はほとんど同じである。従って、 $\frac{Br}{Bs}$ およびHc の温度による変化の模様もほとんど同じ様相を示している。立方組織が完全になっていくにしたがい、この成分範囲の磁化容易軸方向[100]と一致した方向をもつ結晶粒が増加し

て $\frac{Br}{Bs}$ が増大し、二次再結晶して $[100]$ と違った方位の結晶粒があらわれて $\frac{Br}{Bs}$ は減少して行く。このように $\frac{Br}{Bs}$ の温度による変化の模様は 36~60% NiFe で同じであるがその絶対値およびヒステリシス・ループの形は全くことになっている。このことは再結晶組織との関連によるものでなく、各成分合金によって磁気の諸常数の違うことに起因するもので、別項(3)で検討する。

熱処理による H_c の低下の様子は絶対値の違いがあるが同様であって、一次再結晶および二次再結晶と進んで加工歪が除去される過程が同じであるためである。60% NiFe の H_c が高温で他の合金の H_c の低下の割合がことなるのは結晶組織からは説明できない。Ni-Fe-Co 合金（パーミンバー），NiFe 合金のように磁界冷却効果をもつ材料では、磁界なしに冷却した場合には、冷却中に誘起される単軸磁気異方性のために磁区固着効果がおこり、ヒステリシス・ループが蛇形³²⁾となる。そしてこの現象は、原子拡散をとめない、したがって焼入によって凍結された過剰の格子欠陥とくに原子空孔がこの結果をもたらす大きな原因³³⁾となる。従って、磁界冷却効果の余りよくない50%以下のNiFeでは起らず、また、60%NiFeでも、高温からの急冷によって、過剰の原子空孔が多く、この結果蛇形ヒステリシスが現われることを考えると、60%NiFeの H_c の高温での低下の割合が少なくなることは説明することができる。

1100℃ 附近までの温度では Ni % の少ないほど、 H_c の絶対値が大きいことも結晶組織によるものでなく、第3.3.8図³⁴⁾に示すように、Ni含有量による磁気異方性および磁歪常数の大きさの違いを考慮する必要がある。第2章で述べたように、歪や不純物の状態が同じであれば、 H_c の大きさは K および λ が小さいほど低い。60から40% NiFe では、この K の値が、Ni % の少い程小さくなっている。この結果同じ条件下で熱処理した場合の H_c が 60% から 40% になるに従い低い値となることは説明がつく。また、36% NiFe の H_c が温熱処理で各合金中で最も低くなることも、 K, λ が一番低い値をもっていることによるものである。しかし、1000℃ 以下の低い場合に36% NiFe の H_c が 40% NiFe より大きくなる原因については、明確ではないが、30% NiFe 附近におけるマルテンサイト変態¹⁾がこの成分合金を1000℃ 以下



第3.3.8図 Ni-Fe 合金の異方性
エネルギー K と磁歪定数 λ
(Borsh and Walker)

の温度からの急冷で僅かに起こり、これによる歪に起因することも考えられる。

(b) 80および100% NiFe

80%および100% NiFe では600~1300℃の熱処理で余り鮮明ではないが立方組織をとっている。一方この両者の磁化容易軸は第3.3.8図から分るように、Kが負の符号、すなわち[111]方向である。従って、容易軸でない[100]方向に磁気を測定しているから $\frac{Br}{Bs}$ は低い値となる。[111]方向が容易軸の単結晶について茅の理論²⁵⁾ すなわち(3.1)式にしたがって計算すると $\frac{Br}{Bs} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.508$ であるから、Niの場合の結果とよく一致している。また、結晶組織が熱処理によって大して変化しないから、 $\frac{Br}{Bs}$ は熱処理温度によって変わらないはずで、相変態、規則格子などの存在しないNiの場合の結果は、これともよく一致している。

80% NiFeの場合は、Niの場合ほど簡単でない。すなわち、この合金組成ではNi₃Feの規則格子変態によって著しく影響を受け、また磁区固着効果³⁶⁾も著しい。したがって、熱処理温度による $\frac{Br}{Bs}$ の変化は結晶組織に関連するよりも、これらの影響によってでくる。この附近のNiFe合金は600℃附近から急冷すると、第3.3.8図の点線に示されるようにKおよび μ ともに小さくなり、高い磁性を示す。この結果、 $\frac{Br}{Bs}$ が高い値をとり、Hcも他の成分合金に比して著しく低くなる。また、高い温度からの急冷によって、(a)の60% NiFeで考察したように磁区固着による蛇形ヒステリシスが出現し³³⁾ これによって、高温側における $\frac{Br}{Bs}$ の減少およびHcの増大は説明することができる。

(3) 角形ヒステリシス特性の生成の条件と実験結果との比較

36~100% NiFe合金を強冷間圧延して熱処理すると立方組織をとることが明らかとなり、磁化容易軸が[100]方向の36~60% NiFeでは圧延方向のヒステリシス・ループが角形となることが期待できる。しかしながら、第3.3.4図および第3.3.5図から分るように、45および50% NiFe以外では角形ヒステリシス特性は得られない。第3.3.9図は立方組織を示す1050℃の熱処理の際の $\frac{Br}{Bs}$ 、また36~60% NiFeで二次再結晶して立方方位からづれた1300℃の $\frac{Br}{Bs}$ と組成との実験結果をまとめたものであるが、 $\frac{Br}{Bs}$ が90%以上は1050℃処理の45および50% NiFeのみで、この

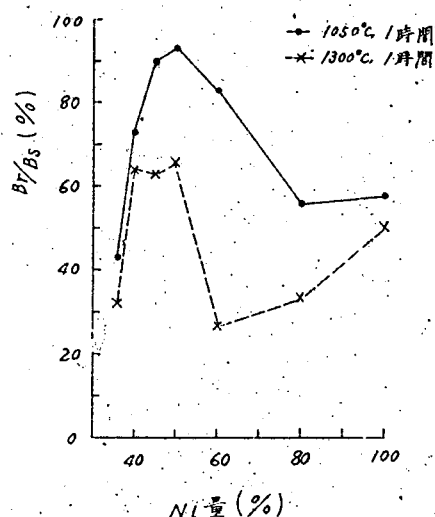


図3.3.9 Br/B_s と Ni % との関係

両側でいづれも低くなっている。

角形ヒステリシス特性は、一度飽和に磁化して、その磁界方向にむいた磁区が磁界を去ったのちも、そのまま安定していることを意味する。立方晶系の場合、磁氣的に安定な方向は3方向存在するので、そのうち一方向の磁区のみを磁界を0にした場合に安定にしておく条件を考えてみる。

最初磁界方向を直角に向いていた磁区が磁界方向に向けられた時には結晶磁気異方性エネルギーは最初の場合と同じである。しかし、磁歪によるエネルギーは増加する。従って、磁界を取り去ったときには、磁歪のエネルギーを少なくするように磁区は動くはずである。従って、もとの平行方向に向けたまゝにしようとするには、結晶異方性エネルギーが、この磁歪によるエネルギーより大きく磁区を動かさないような条件が必要である。すなわち、結晶異方性エネルギーが容易軸方向の磁歪エネルギー ($\lambda^2 E$ とし、 λ はその方向の磁歪常数、 E は、この方向に対する弾性係数) より大きいことが必要でまた、容易軸方向の磁歪エネルギーが、他の結晶軸方向のそれより小さいことが定性的に結晶方向性による角形ヒステリシス特性の条件となる。すなわち

(i) 結晶優位方向が磁化容易軸と一致し、その方向に磁化する。

(ii) 結晶磁気異方性常数 K が大きい。

(iii) 磁化容易軸方向の磁歪によるエネルギー ($\lambda^2 E$) が他の結晶軸方向より小さく、かつ絶対値が小さい。

これらの条件について定量的に考察するためには、材料内部の各結晶方向に対する弾性係数や、残存する内部歪の分布などを知らねば計算することはできないが、定性的な考察を、実験結果に適用してみよう。

50%および45% NiFe では第3.3.8図から分るように、 K の値はほぼ最大となって $12 \sim 14 \times 10^3$ erg/c.c. であり、36%, 60%の $7 \sim 8 \times 10^3$ erg/c.c. より大きい値となる。また、弾性係数を等方的であると仮定すると、磁歪エネルギーは、各結晶軸方向に対する磁歪常数の2乗に比例することとなる。第3.3.8図から λ_{100} は45%以下のNiでは極めて小さくなっている。しかしながら、他の方向の λ_{111} と λ_{100} との差を見てみると、45%近傍が最も大きく、両側に向って小さくなっている。60% NiFe では K の値は50%に比して低くなり、 λ_{111} と λ_{100} の差は小さくなるが、 λ_{100} の方がかえって大きくなって、上述の条件をみたさなくなる。これらの結果から、定性的に50%および45% NiFe のみが角形ヒステリシス特性を示すことが結論される。

(4) ま と め

以上の実験結果とその考察から面心立方格子型の36~100% NiFe を強冷間圧延して再結

晶組織との関係をまとめると次のようになる。

(i) 36~100% NiFe にわたって適当な熱処理により立方組織が得られる。しかし、36~60% NiFe では極めて鋭い立方組織が1050℃近傍で得られ、これ以上の温度では二次再結晶して、立方方位とことなる結晶粒が粗大化する。一方、30~100% NiFe では650~1300℃ にわたって立方組織であるが、鋭い組織は得られない。

(ii) 36~60% NiFe では立方組織の成長過程に従い $\frac{Br}{Bs}$ はこれに対応して増加し、 H_c は熱処理が高いほど減少する。

(iii) 36~60% NiFe は鮮明な立方組織となり、磁化容易軸が[100]方向であっても、その磁性はNi量で大いにことなる。この差異は磁気常数のことなることに起因し、角形ヒステリシス特性は45~50% NiFe のみに得られることを確めた。

(iv) 80%および100% NiFe は磁化容易軸が[111]であるので、角形ヒステリシス特性および高い $\frac{Br}{Bs}$ は得られない。これらの磁性の熱処理による変化は結晶組織との関連より、熱処理条件による磁気常数の変化に起因するものである。

(v) 強冷間圧延した36~50% NiFe を高温二次再結晶熱処理によって磁性が改善されることを確め、高抵抗($\sim 78 \mu\Omega\text{cm}$)の36% NiFe が $H_c = 0.024 \text{ oe}$ の低損失材料としてすぐれていることを見出した。

第3・4節 む す び

結晶方向性を利用した角形ヒステリシス特性の50% NiFe 合金の試作条件をあきらかにし、とくに市販素材を使用した場合にMn添加による磁性および再結晶組織への影響を調べた。また材料の電気固有抵抗を高めるため、Mo, Cr, Cuを添加した場合に結晶組織および磁性への影響を調べた。さらに面心立方格子型の36~100% NiFe について再結晶組織と磁性との関連を調べて、結晶方向性材料で角形ヒステリシス特性を示す条件を考察して実験結果と比較検討した。その結果をまとめると、次のようになる。

(1) すぐれた角形ヒステリシス特性の異方性50パーマロイを得るには約0.2~0.3% Mnを添加し、~99%の冷間圧延と乾燥高純度水素中で約1100℃; 2時間程度の急熱・急冷処理が適していることを確めた。

(2) 市販素材を使用した50% NiFe ではMn無添加の場合には、 $\frac{Br}{Bs}$ はせいぜい70%程度で立方組織も得難いことを確めた。しかし、Coはじめ不純物の少ない高純度素材を用いた試料ではMnを添加しなくても、すぐれた角形ヒステリシス特性が得られる。

(3) Mn は二次再結晶を阻止するかないしは二次再結晶温度を高くする効果をもつことを確めた。

(4) 50% NiFe に 3% 以内の Mo, Cr, Cu を添加することにより、電気固有抵抗が高くなり、かつ、約 1000℃ の熱処理で $\frac{Br}{Bs} = 90\%$ 以上のすぐれた角形ヒステリシス特性を得た。

(5) 面心立方格子型の 36~100% NiFe を強冷間圧延して適当に熱処理すると立方組織が得られる。60% 以下の低 Ni ~~Fe~~ 合金では 1050℃ 附近で鋭い立方組織があらわれ、これ以上では二次再結晶して、立方方位とことなる結晶粒の粗大化がおこる。一方 80 および 100% NiFe 合金では 650~1300℃ にわたって立方組織であるが、鋭い組織は得られない。

(6) 36~100% NiFe の結晶組織が立方組織であってもその磁性は大いにことなる。この違いは磁気常数の違いによるもので、角形ヒステリシス特性を示すのは 45~50% NiFe のみであることを確め、この理由について考察し、実験結果と比較検討した。

(7) 強冷間圧延した 36~50% NiFe を 1300℃ の高温熱処理によって、磁性が改善されることを認め、これが二次再結晶による結晶粗大化に起因することを確認した。この結果、高抵抗 ($\sim 78 \mu\Omega\text{cm}$) の 36% NiFe で Hc が 0.024 Oe の特性を得た。これは高 Ni パーマロイの特性に匹敵し、しかも電気抵抗の高い特徴を有している。

敬

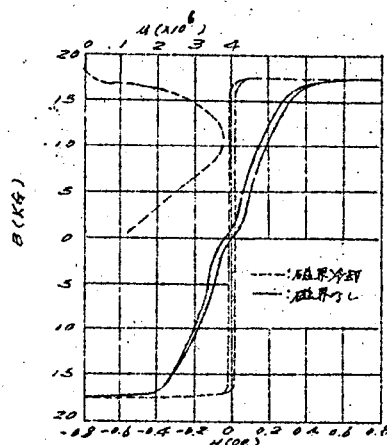
第 4 章 珪素鋼の磁界冷却効果 37)

磁性材料の磁性を改善し、角形ヒステリシス特性を得る方法として、磁界中で冷却する方法がある。この効果は 1934 年, G.A.Kelsall³⁸⁾ がパーマロイにおいて発見した。また、この効果はパーマロイのみならず、FeCo, NiCo, パーミンパー (Ni-Fe-Co), SiFe などの強磁性固溶合金や NiZn, CuMg, Co 系フェライトなどでもみとめられ、実用上も利用されている。この機構については、Dillinger, Bozorth³⁹⁾ はじめ、わが国の磁気研究者など多くの人々によって詳細に研究され、最近では、その原因が相当明らかになって来ている。

珪素鋼の磁界冷却効果は、三原氏⁴⁰⁾ によってはじめて発見された。その研究は Si 量 0 ~ 6 % の範囲にわたる高純度珪素鋼をつくり、冷却の磁界の強さの影響、外部からの張力を加えた場合などについて行われている。数 oe 以上の磁界中冷却で μ_m が著しく増し、角形ヒステリシス特性になることを見出した。その後、M.Goertz⁴¹⁾, 高橋氏⁴²⁾ 等によっても研究されている。Goertz は 6.5 % SiFe で μ_m が極大になることを明らかにし、とくに 6.5 % SiFe の [100] 方向の柞形単結晶を磁界冷却して、第 4.1.1 図に示すような角形ヒステリシス・ループを得、また $\mu_m = 3,800,000$ を得た。こ

の値は他の材料を含めて、最も高い μ_m の値である。

本研究では、磁界冷却効果の機構を明らかにするための一連の研究の一環として 0 ~ 8 % SiFe 合金をとりあげ、高純度試料と市販素材材料とに対する磁界冷却効果を調べた。磁界冷却によって生じる単軸磁気異方性エネルギーを求め、また、磁界冷却による SiFe の角形ヒステリシス・ループの形状、磁化の遅れに対する実験とその考察を行った。



第 4.1.1 図 6.5 % SiFe 単結晶 [100] の磁界冷却 (M.Goertz)

第 4.1 節 試料および実験方法

本実験に使用した試料は、純度による磁界冷却効果への影響を調べる目的で、純度の異なる素材を用いた 2 系列を作った。高純度素材としては、前章に使用した電試・精製電解鉄 (99.99%)

および東北金属製 Si (99.999%) とを用い、他の系列のものとして、昭電製電解鉄 (99%) と信越化学製 Si (94%) とを使用した。信越化学 Si の主な不純物は 3.3% Fe, 1.1% Al, 1.0% Ca であった。

両系列ともなるべく同じ条件になるように注意して試料を作製した。すなわち、Si : 約 8% まで約 1% 間隔に Si-Fe 合金約 200 gr を真空中で溶解した。用いたるつぼは高純度アルミナ質またはムライト系のものである。真空中で円筒状に鋳込んだ。このような形に鋳込んだのは約 6% 以上の SiFe は脆くて圧延加工がむづかしく、環状試料をつくるのが困難なためである。この際、使用した鋳型は

第 4.1.2 図に示すが、内径 32 mm

の鋼鋳型に外径約 22 mm の アルミナ製中子を入れたものである。

溶解時の作業真空度は 10^{-4}

mm Hg 程度で、インゴットは大

体内径 22 mm, 外径 32 mm, 長

さ 50~70 mm であった。この

インゴットから、タンガロイ・

バイトを用いて旋盤加工して内

径 24 mm, 外径 29 mm, 厚 5 mm

の環状試料を切り出した。材料

内部にピンホールその他の孔な

どが存在する心配があったが、

切り出した面 (1 インゴットよ

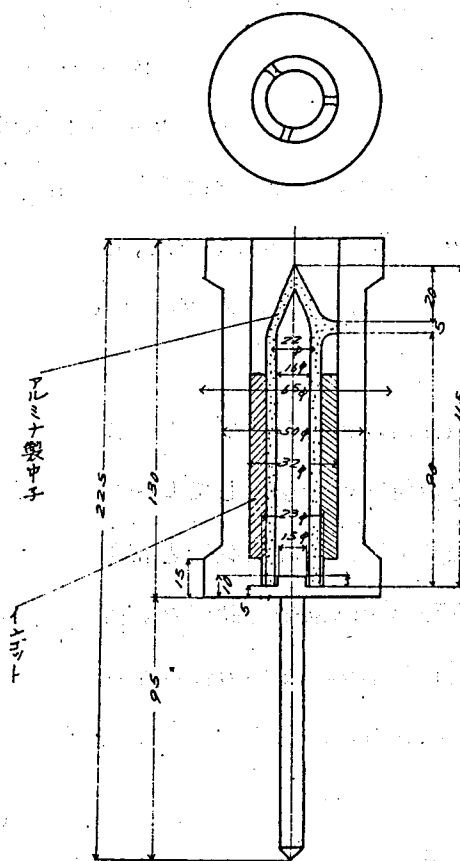
り 3~4 個切り出した) では認

めなかった。8% を超える SiFe

も試みたが、旋盤加工ができず、

またカーボンカッター使用の高速切断機によって輪切りにしようとしたが、試料とりつけの際破壊した。各試料の分析結果を第 4.4.1 表に示すが、溶解時の配合比より、かなりづれた試料のあることがわかる。

各試料は 1300℃ ; 乾燥高純度水素 (炉の出口の露点 : 約 -15 ~ -25℃) 中で 24 時間焼鈍の後、850℃ まで炉冷したのち、かなり速く冷却した。磁界中冷却は 900~1000℃, 30 分間保持した後、磁気測定における印加磁界方向と同一方向である円周方向 (以後、縦方向と

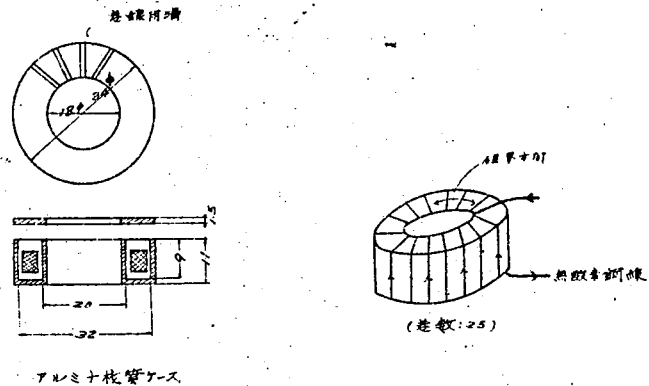


第 4.1.2 図 : 円筒インゴット用鋳型

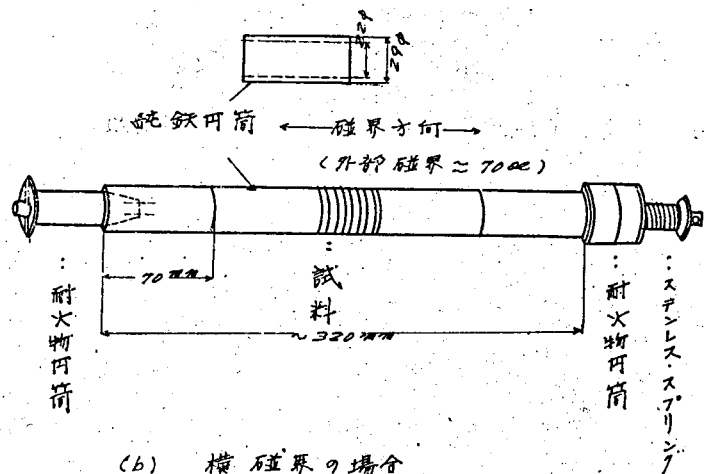
と呼ぶ)、およびそれと直角な高さ方向(以後縦方向と呼ぶ)に磁界を加えながらキュリー点(約700-800℃)から室温まで冷却する。この場合の冷却速度は100℃/hr および10℃/hrである。縦方向および横方向に加えるには、前者ではアルミナ製ケースに入れて、これに無酸素銅線を第4.1.3図(a)に示すように巻線して電流を流し、円周方向に磁界を与え、後者では、同図(b)に示すように、反磁界を小さくするため、試料の中心線に平行に試料両端から純鉄円筒ではさんで、これに外部のソレノイド・コイルの磁界を中心線方向、従って横方向に加えた。この場合の実効磁界の強さは、縦および横方向とも13~15oeである。

第4.1.1表 実験試料の分析結果 (Weight % Si)

配合比	1	2	3	4	5	6	7	8
高純度無酸素鉄材料	1.77	1.99	2.14	3.92	4.96	5.13	6.90	7.91
市販無酸素鉄材料	1.81	1.86	2.27	4.00	4.40	5.75	6.93	7.57



第4.1.3図 (a) 縦磁界の場合



(b) 横磁界の場合

第4.1.3図 磁界冷却における磁界の加え方 (実効磁界 = 13~15oe)

磁気的性質は、いづれも、縦方向に磁界を加えてその静磁気特性を、自記磁束計²⁴⁾で測定した。

第4.2節 実験結果とその考察

高純度および市販素材試料を高温・長時間焼鈍の後、800℃からかなり急速に冷却した場合と縦方向に磁界を加えながら、100℃/hrで冷却した時の磁性を測定して、Si含有量および純度による磁性の変化を調べた。また、磁界冷却効果によって生ずる単軸異方性エネルギーを求めてSi%による変化を調べてSi%の磁界冷却効果におよぼす影響を調べ、磁界冷却効果の機構に対する考察をおこなった。さらに、磁界冷却したSiFeの磁化過程を調べるため、磁化曲線の形、 $\frac{Br}{Bs}$ の値などを検討し、併せて、磁区模様の観察、磁化の遅れについて実験し、この遅れが、いわゆる渦流効果によるものであることを確めた。

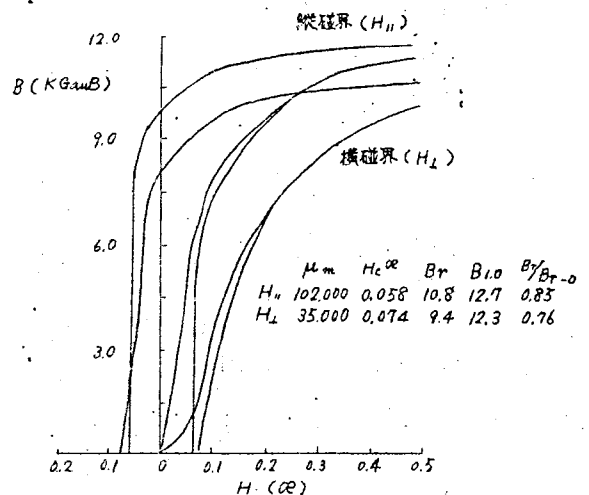
4.2.1 磁界冷却したSiFeの磁性

(1) 磁氣的性質

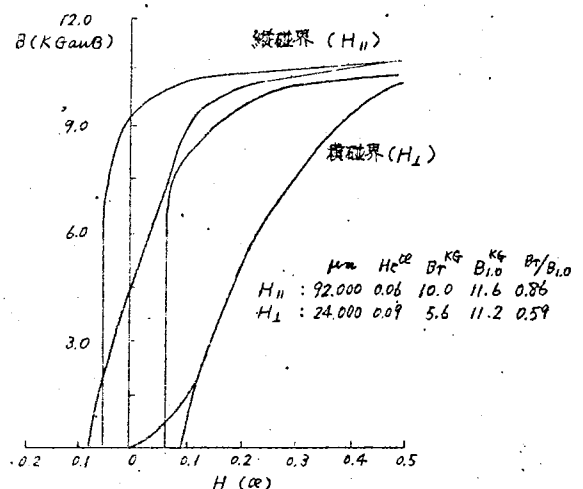
第4.2.1図は磁界冷却した8% Siまでの磁化曲線を示す。高純度、市販素材試料とも約3～7% SiのSiFeでは磁界冷却効果がある。すなわち、縦方向に磁界を加えると、鋭い角形ヒステリシス特性を示し、 μ_m も大きくなり、また磁界なしで冷却した場合には、磁化曲線ばねて、ヒステリシス・ループが蛇形になる。第4.2.2図、第4.2.3図および第4.2.4図はそれぞれ H_c 、 μ_m および $\frac{Br}{Bs}$ とSi量との関係を示す。Si%による磁性の変化は高純度および市販素材試料とも同様の傾向を示す。縦磁界冷却した場合に6～7% SiFeで μ_m は最も高く200,000の値を得た。これはM. Goertz⁴¹⁾の多結晶SiFeで得た値に匹敵する。第4.2.1表は代表的な実験値と他の研究者の結果をまとめたものである。

磁界冷却における冷却速度は6% SiFe以下では10℃/hrおよび100℃/hrの間に顕著な

第4.2.1図 磁界冷却したSiFeの磁化曲線
(a) 市販素材使用 : 2.27% SiFe
(冷却速度 : 10℃/hr, $H \sim 1300$)



(a) 高純度素材使用 : 2.64% SiFe
(冷却速度 : 100℃/hr ; $H \sim 1300$)

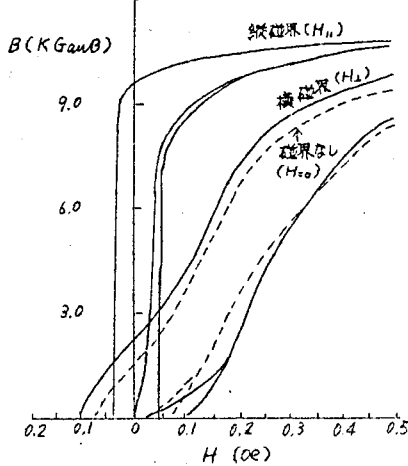


第4.2.1図 磁界冷却した Si-Fe の磁化曲線

(B) 市販素材使用 : 4.40 % Si-Fe

(冷却速度 : 100°C/hr ; $H \sim 1300$)

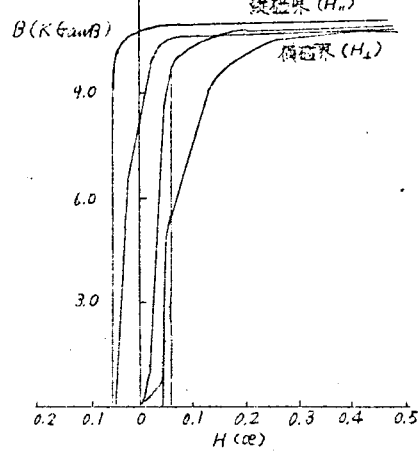
μm	H_c (oe)	B_T (KG)	$B_{1.0}$ (KG)	$B_T/B_{1.0}$
H_H 150,000	0.042	10.0	11.6	0.87
H_L 18,000	0.11	2.2	10.5	0.21
$H_{=0}$ 19,000	0.068	1.5	10.6	0.15



(C) 市販素材使用 : 6.93 % Si-Fe

(冷却速度 : 10°C/hr ; $H \sim 1300$)

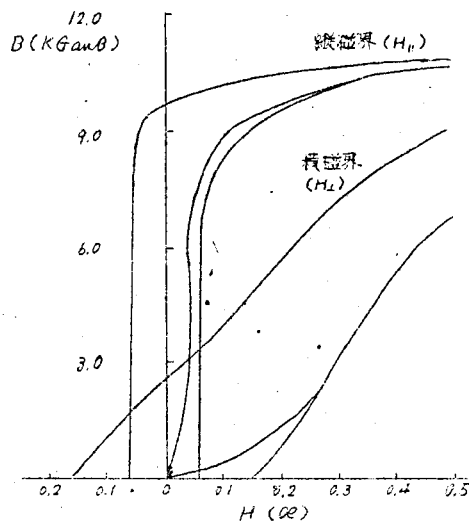
μm	H_c (oe)	B_T (KG)	$B_{1.0}$ (KG)	$B_T/B_{1.0}$
H_H 190,000	0.04	10.1	10.4	0.97
H_L 83,000	0.048	7.7	10.3	0.84



(B) 高純度素材使用 : 4.96 % Si-Fe

(冷却速度 : 10°C/hr ; $H \sim 1300$)

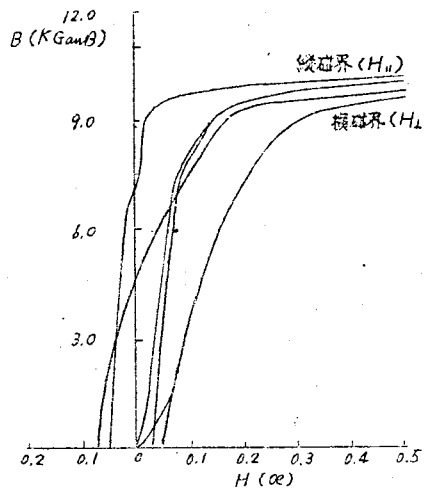
μm	H_c (oe)	B_T (KG)	$B_{1.0}$ (KG)	$B_T/B_{1.0}$
H_H 147,000	0.06	10.2	11.3	0.90
H_L 15,000	0.15	2.5	10.2	0.24



(C) 高純度素材使用 : 6.90 % Si-Fe

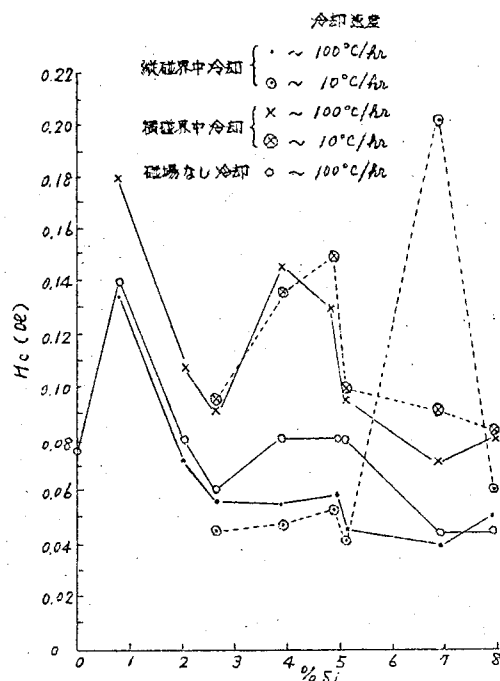
(冷却速度 : 100°C/hr ; $H \sim 1300$)

μm	H_c (oe)	B_T (KG)	$B_{1.0}$ (KG)	$B_T/B_{1.0}$
H_H 96,000	0.039	6.6	10.5	0.63
H_L 34,000	0.00	3.6	10.2	0.36

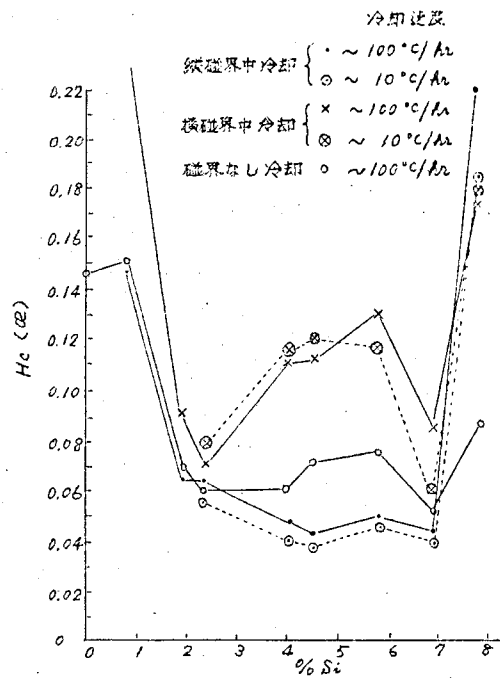


差は認められず、10°C/hr の方の μm がやや高くなるに過ぎない。また 800°C からかなり速く冷却した場合にも、磁区固着がおこってヒステリシス・ループが蛇形になることから、磁界冷却効果が相当はよいことが分る。これはキュリー点が高く、高温で磁界の効果を受けるためと考えられる。しかし Si 量が 7% 以上では、100°C/hr と 10°C/hr の磁性とでは大きな差が現われ、10°C/hr では μm は急減して、角形ヒステリシスを示さなくなる。

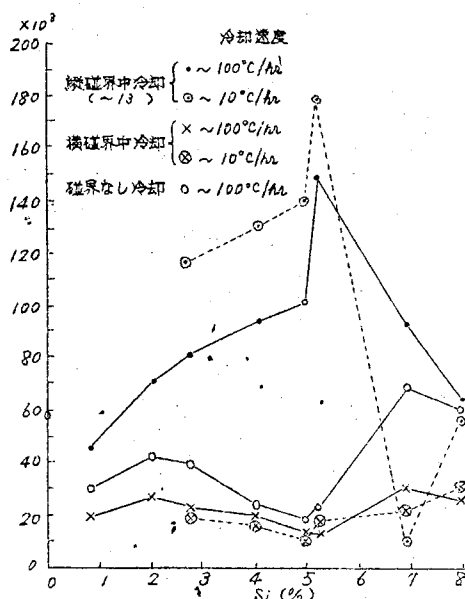
第 4.2.4 図には、縦磁界冷却したときの $\frac{B_T}{B_{1.0}}$ の値を示してあるが、これから分るように角



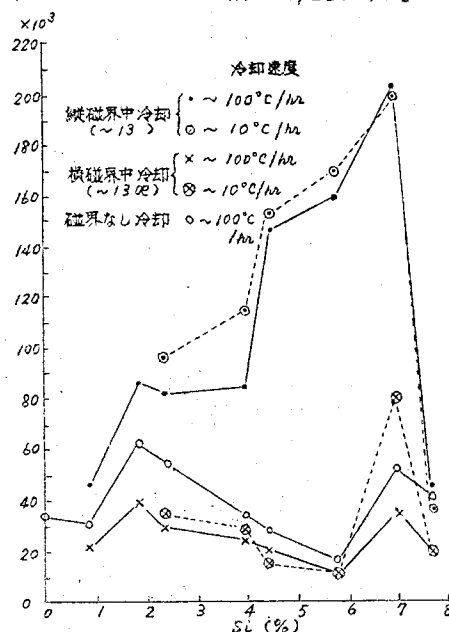
第4.2.2図 H_c -Si 曲線
(a) 高純度素材試料
(1300°C; 25 hrs, H_2)



第4.2.2図 H_c -Si 曲線
(b) 市販素材試料
(1300°C; 25 hrs, H_2)



第4.2.3図 μm -Si 曲線
(a) 高純度素材試料
(1300°C, 25 hrs; H_2)



第4.2.3図 μm -Si 曲線
(b) 市販素材試料
(1300°C, 25 hrs, H_2)

形ヒステリシス・ループをあらわす試料では最大磁化力が $H_m = 100$ では $\frac{Br}{B_m}$ が 90% 前後に達する。しかし、 H_m をさらに大きくしても Br の値は大きく増加しない。従って、 Br と B_s の比をとると約 60% 程度となり、これは磁界冷却したパーマロイや結晶方向性の角形ヒステリシス材料における $\frac{Br}{B_m}$ が 90% 程度であるのとことになっている。 $\frac{Br}{B_m}$ の値が Si 量に

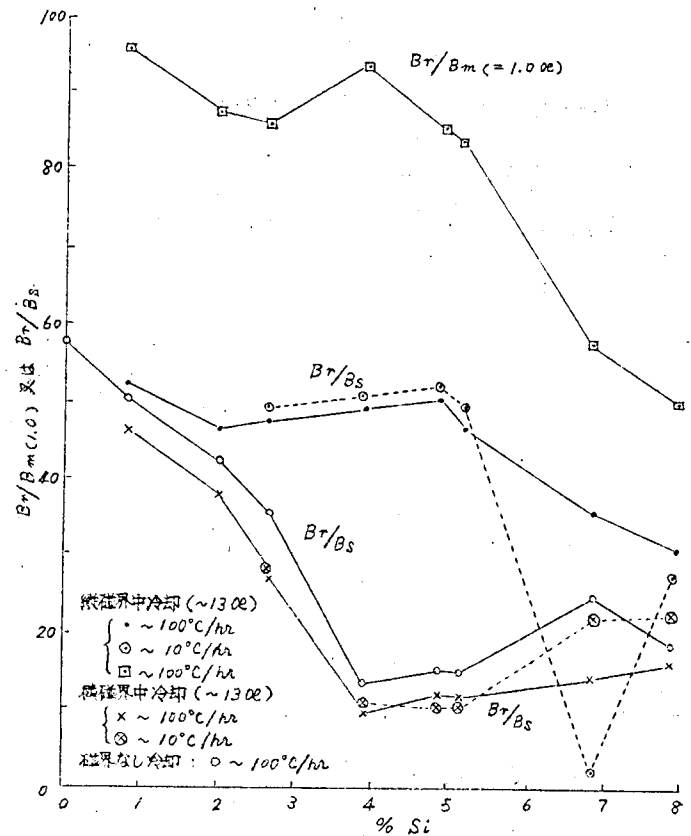
よって変わる模様は μm と同様の傾向であって、縦磁界冷却では 6~7 % SiFe で最大となる。

(2) 磁界中冷却による単軸異

方性エネルギー

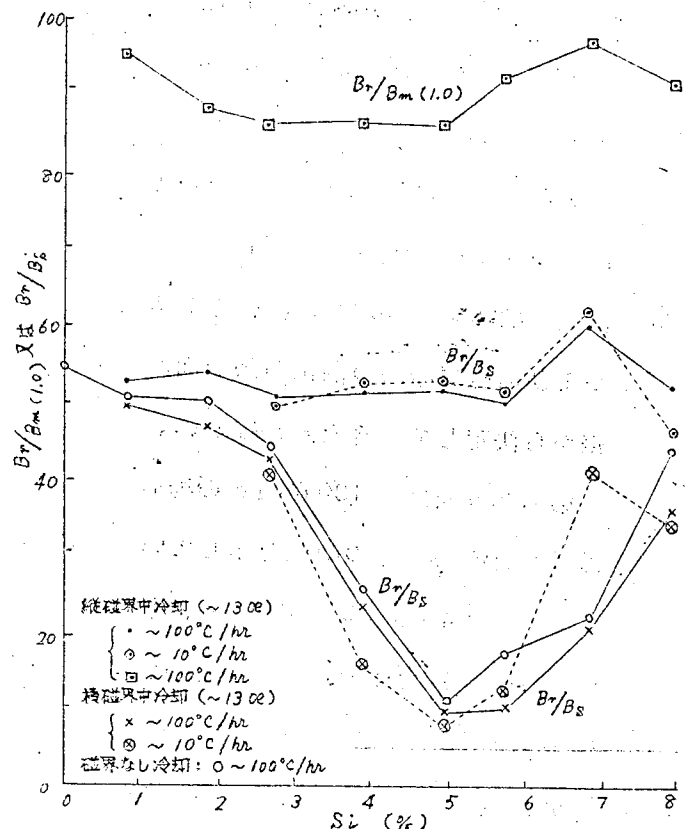
磁界中冷却をほどこして、磁化曲線のたってくるのは、その冷却中に加えられた磁界方向に、内部磁化が安定化して固着され、他の方向に比べて磁界方向の磁区が優越するためである。磁界冷却の効果を評価する量として、単軸異方性エネルギーがある。すなわち、縦方向に磁界冷却した磁区をこれと直角な方向に向けるに要するエネルギーである。実験的には、縦方向に磁界冷却した場合の磁化曲線と、横方向の場合の磁化曲線の囲こむ面積としてこのエネルギーが求まり、磁界冷却中の磁界方向にのみ、優越となるため、単軸異方性エネルギーと呼ばれている。

SiFe の磁界冷却による単軸異方性エネルギー E_u erg/cc を決めるため、各試料における 100°C/hr および 10°C/hr で縦および横磁界中冷却したときの $H_m = 30$ oe の磁化曲線の面積差を求めて、このエネルギーを出した。第 4.2.5 図は、約 5 % SiFe の場合の磁化曲線の一例を示している。Eu を決める場合には、理想的には、 H_m が無限大で両者の



第 4.2.4 図 Br/B_m ($H=1.0$ oe) および $Br/B_s - Si$ 曲線

(a) 高純度系試料 (1300°C, 25 hrs; H_2)



第 4.2.4 図 Br/B_m ($H=1.0$ oe) および $Br/B_s - Si$ 曲線

(b) 市販系試料 (1300°C, 25 hrs; H_2)

B が一致したときの面積差から求めるべきである。しかしながら、試料の大きさ、磁化コイルの巻数等から制限がある。従って、ここでは $H_m=3000$ における面積差から求めたが、 $H_m=3000$

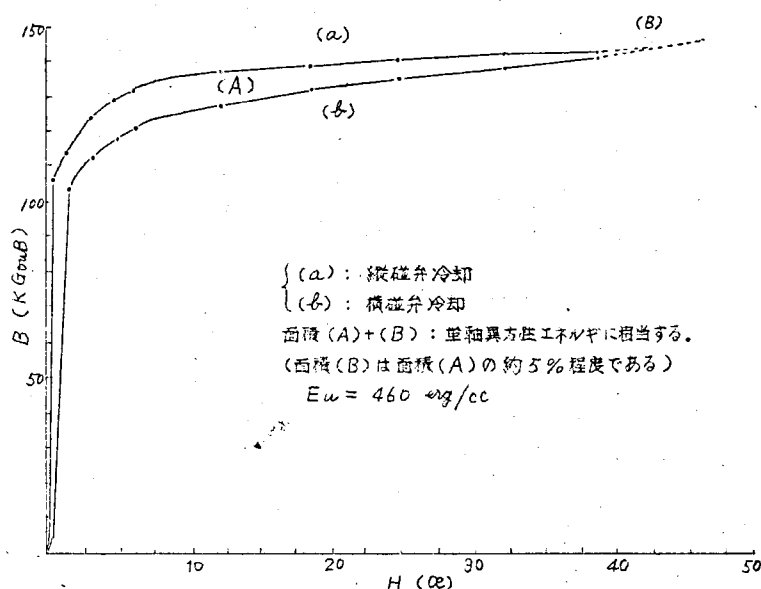
における両磁化曲線の B の値は、大きいもので 100 Gauss 程度の差であり、また図中で外挿して、両者の B の値が一致するのは、 $H \leq 5000$ 以内であった。従って、 $H_m=3000$ 以下の面積差(第4.2.5図における面積(A))とこれより上の H における差(面積(B))を比較すると、面積(B) は最も大きい場合で面積(A)の5%であった。また、この計算の際、B の正確な値が必要であるが、これに用いる試料断面積の決定には、幾何学的寸法からと比重を用いて重量から行い、両者の間の差は1%以内におさまっている。従って、Eu 決定には $H_m=3000$ の縦磁界冷却および横磁界冷却の磁化曲線の面積差から決定して大きな誤差はない。

第4.2.6図は、 100°C/hr の場合の Eu と Si % との関係を示している。Eu は 4~5% Si (原子%にして8~9%) で極大に達してその値は約 500 erg/cc であり、その後は急激に減少している。この極大は μ_m の極大が 6~7% Si にあったのと少しづれている。また 6% Si 以下の

第4.2.1表 磁界冷却した SiFe の磁気特性表

	熱処理条件	μ_m	H_c Oe	B_r K ϕ	B_r/B_s %
Fe	1300°C 25 hrs (H_2)	57,000	0.097	11.2	49.5
3% SiFe	Field cooling (1300°C)	116,000	0.045	9.8	48.5
5% SiFe	"	177,000	0.038	9.7	51.0
7% SiFe	"	202,000	0.040	10.7	60.8

	試料条件	磁気的性質	
Fe	1300°C ; 36 hrs, 870°C ; 12 hrs (H_2)	$\mu_m=180 \times 10^3$	電試
6.4% SiFe	1300°C ; 120 hrs, Field cool	$\mu_m \sim 220 \times 10^3$	M. Goertz
6.8% SiFe	Extremely Pure, "	$\mu_m \sim 500 \times 10^3$	O.L. Boothby H.T. Williams
6.5% SiFe	Single Crystal (100) "	$\mu_m \sim 3,800 \times 10^3$	M. Goertz



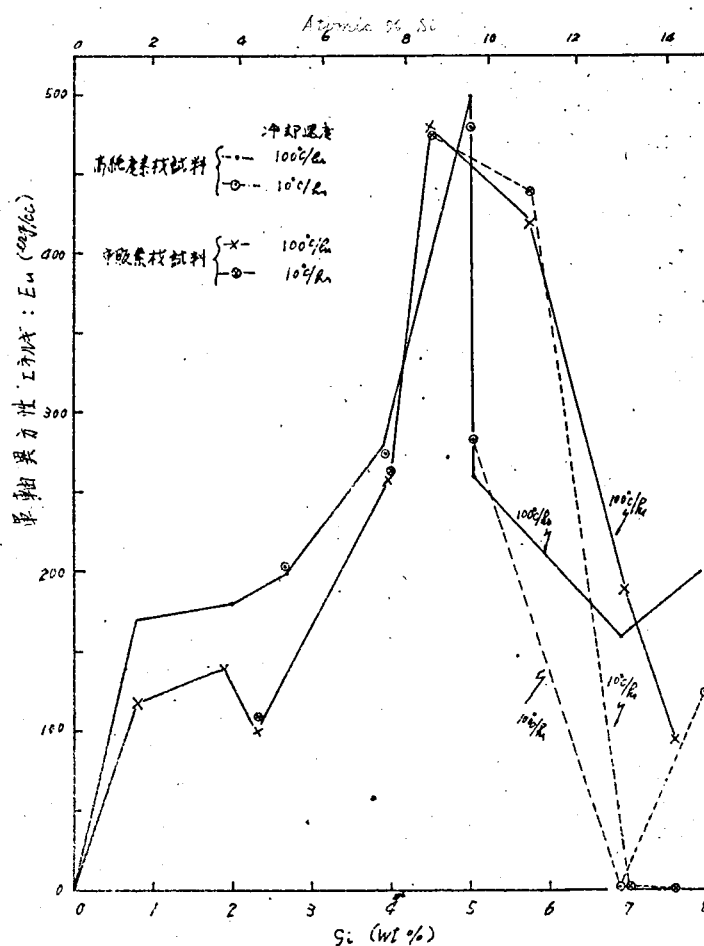
第4.2.5図 縦および横磁界冷却した高純度 4.96% SiFe の磁化曲線 (両曲線の面積差より磁界中冷却によって誘導される単軸異方性エネルギーを出す)

SiFe では 10°C/hr と 100°C/hr との間では Eu の差は殆んど認められないが、これ以上の Si 量を含むときには、両者の差が大きく、 10°C/hr では殆んど 0 になる。この事は μ_m の場合と同様である。

(3) 考 察

Si : 3% 以上の SiFe は高純度および市販素材試料とも磁界冷却効果があって角形ヒステリシス・ループとなり、磁化曲線がたつことが認められた。従来、純度の低い珪素鋼は磁界冷却効果が少ないとい

われていた。⁴⁰⁾ しながら(1)および(2)から分る通り、 μ_m , B_r/B_s および Eu とも高純度および市販素材試料との間に殆んど差がない。この原因として、市販素材を使用した試料も製作中の真空溶解・鋳造および高温水素熱処理によってかなり純化されることも考えられる。一般に磁界冷却効果のある、ないは、磁化曲線のたつ事、ヒステリシス・ループの角形性などをもとにして判断している。磁界冷却によって、単軸異方性エネルギーが発生し、上述の現象が現われるには、結晶磁気異方性エネルギー・磁歪によるエネルギーなどの相対的な量関係から決まるはずである。SiFe においては、第 4.2.7 図¹⁾に示すように、この範囲では結晶磁気異方性定数は 10^5 erg/c.c. の程度であり、かつ、磁歪常数も大きい。一方、磁界冷却によって生ずる単軸異方性エネルギーは 10^2 erg/c.c. の程度で小さい。従って、不純な材料では、結晶磁気異方性や磁歪による効果が発生する単軸異方性より大きく作用するために、磁化曲線への影響が現われて来ないことになる。従って、不純なものが磁界冷却の効果がある、ないというのは本質的な現象でなく、磁区安定化が起っても、磁界冷却前の磁性との相対的な量関係から出て来



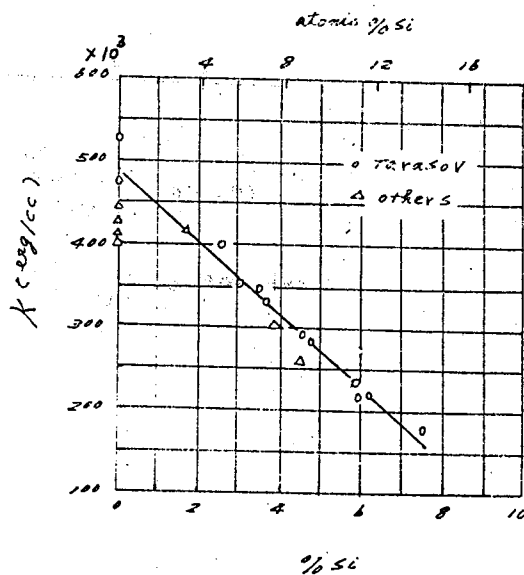
第 4.2.6 図 磁界冷却効果 ($H=13\sim1500$) による単軸異方性エネルギー

いるのである。

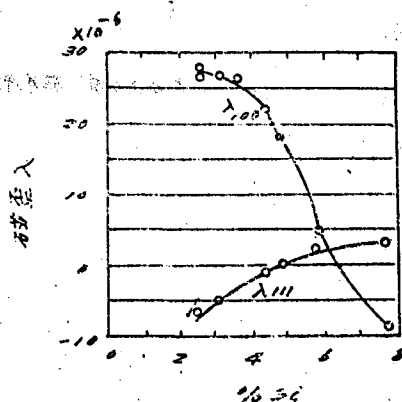
縦磁界で冷却した場合に、 μ_m の極大が約 6~7 % で起るが、これは、第 4.2.8 図 40), 41) に示すように M. Goertz の結果と一致している。しかし、Eu の極大は約 5 % Si にあって μ_m の極大と少しづれている。これは第 4.2.7 図から分るように μ_m の極大を示す約 6~7 % Si の K は 5 % に比して小さく、また λ もこの辺りで殆んど 0 になるから、Eu の大きさは 5 % より小さいにも拘わらず、さきに述べたと同じ理由で、 μ_m が大きくなるのである。

磁界冷却効果によって生ずる単軸異方性エネルギー Eu は、Si % が増すに従って増大し、4~5 % で極大となり、その値は約 500 erg/c.c. である。そしてこれより Si が増すと急激に減少してい

る。強磁性固溶合金の磁界冷却の機構には、多くの説明が試みられて来たが、これに関する最近の方向性規則配列の理論³⁹⁾では、A-B 二元合金において A-A, A-B, B-B の各原子対によって各対の磁気双極子間相互作用がことなり、高温時に加えられた磁界によって、原子対に方向性規則配列をもたらし、その結果、単軸の磁気異方性を生ずると説明している。この考え方から Eu を計算すると



第 4.2.7 図(a) Si-Fe 合金の磁気異方性定数 (K)

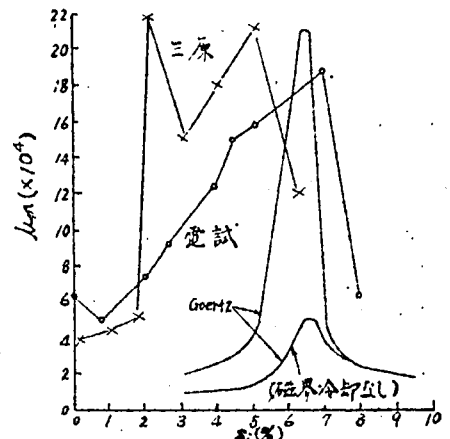


第 4.2.7 図(b) Si-Fe 合金の磁歪率 (lambda)

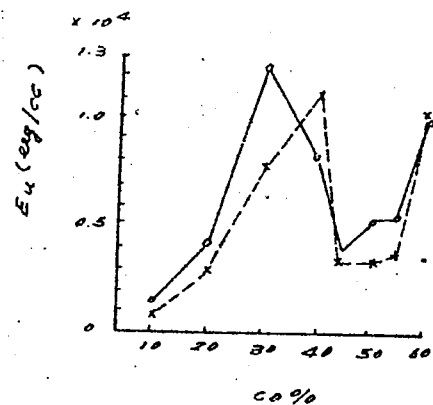
$$Eu = \frac{Z \cdot N \ell_0 \ell'_0}{15 kT} C_B^2$$

のようにあらわされる。ここで Z は最隣接原子数、 N は単位体積中の全原子数、 ℓ_0 は AA 、 AB 、 BB の原子対の双極子間相互作用の係数を ℓ_{AA} 、 ℓ_{BB} 、 ℓ_{AB} とすると $\ell_{AA} + \ell_{BB} - 2\ell_{AB}$ と現せるもので、例えば $\ell_0 < 0$ であれば、 $B-B$ 対が、磁界方向に向く方がエネルギー的に安定になる。 ℓ'_0 は磁界冷却を行うための原子拡散が可能な温度すなわち、ある程度高い温度であることが必要である。また、 C_B は B 原子の濃度である。なお、 ℓ_0, ℓ'_0 は磁歪常数から知ることができる。この理論は、 $NiFe$ 、 $Fe-Co$ などの実験における Eu の成分濃度の自乗に比例すること、また温度変化も、よく一致している。第 4.2.9 図は $SiFe$ と同じ体心立方格子形の $Fe-Co$ の磁界冷却効果⁴³⁾ による成分比と Eu との関係を示しているが、原子%で現わした $Fe-Co$ 合金の Eu が、 $SiFe$ 合金の場合とほぼ同程度であることが分かる。

また、方向性規則配列の理論から、規則格子が生成すると、原子対の方向性規則配列が抑止されることが導かれる。一方、 $SiFe$ には Fe_3Al 型の規則格子 Fe_3Si (14.35%)⁴⁴⁾ があると報告され、7% $SiFe$ 近傍から、この規則格子が生成することが考えられる。たとえば、第 4.2.10 図¹⁾ に示す密度や電気抵抗が 6~7% Si でクニックのあることから



第4.2.8図 磁界冷却効果と成分最大磁率



第4.2.9図 $FeCo$ 合金の磁界冷却効果による

単軸磁気異定性エネルギー

(冷却速度 \circ : $10^\circ C/hr$
" \times : $100^\circ C/hr$)

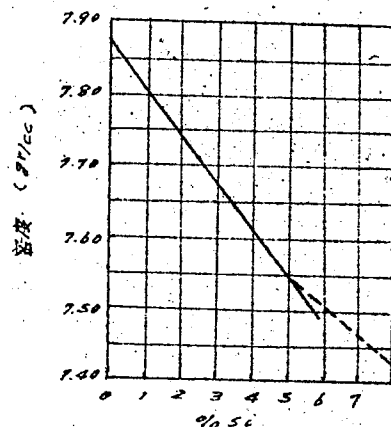
予想される。従って、7%以上の SiFe
で Eu が急激に減少するのは、規則格子の
生成に起因するものであり、ことに 10℃/hr
の徐冷で殆んど Eu が 0. になることは、
100℃/hr の場合に比して規則格子の発達
が進むためである。

以上の考察から、SiFe における磁界冷
却効果の実験結果は、方向性規則配列の理
論を支持している。

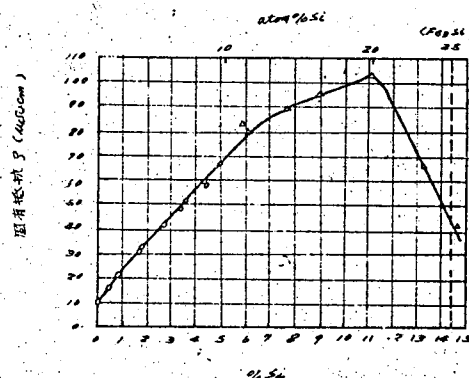
4.2.2 磁界冷却した SiFe の 磁化過程

(1) 磁化過程

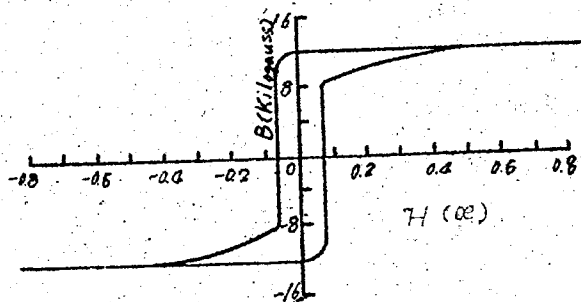
磁界冷却した SiFe は μ_m が高く、ヒス
テリシス・ループは角形となり、 $Br/B_m = 1.00e$
をとると 90% 前後の高い値となる。しか
しこれを Br/B_s にしてみるとせいぜい 60
% 前後となる。この事実は磁界冷却したパ
ーマロイや結晶方向性材料の Br/B_s が 90
% 以上であるのと全く様
子がことなっている。一
方高純度 Fe の厚み 2 mm
の環状鉄心を 1300℃、
36 時間の熱処理した場
合には、第 4.2.11 図に
示すような角形ヒステリ
シス特性を示し、かつ、
 $Br/B_s = 56\%^{45)}$ にし
か達しない。従って、磁界
冷却した SiFe の磁化過程



第 4.2.10 図 (a) SiFe の密度
(Bozorth)



第 4.2.10 図 (b) SiFe の電気的抵抗 (Bozorth)



第 4.2.11 図 2mm 厚高純度鉄
(1300℃ 36hr. H2)

は高純度 Fe の場合と同様であることが予想される。

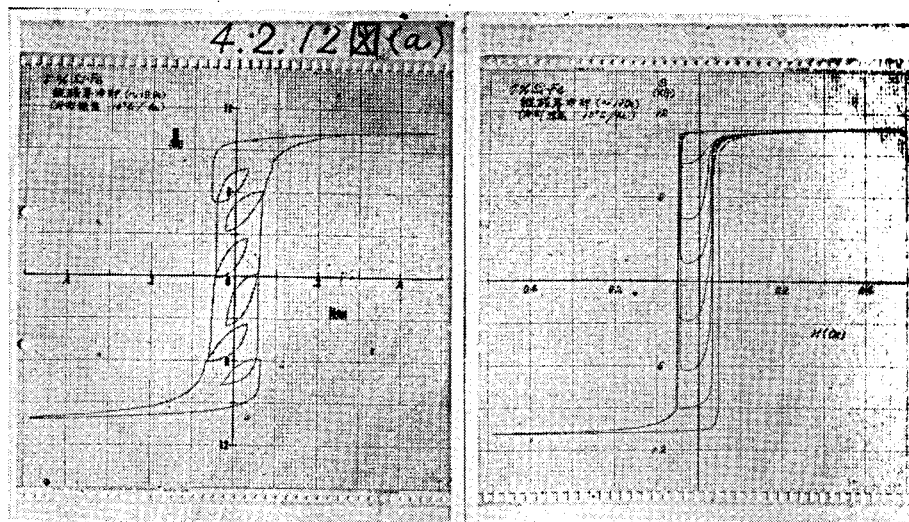
第 4.2.12 図は高純度 Fe, 磁界冷却した SiFe および磁界冷却した 70 パーマロイのマイナー・ループを示している。パーマロイではヒステリシス・ループは Br までほとんど Bs に近い値をとり、磁界がある値になってはじめて急におちる。そしてその途中から磁界を逆向きに戻しても、B は殆んど変わらず、かなり逆向きの磁界を与えて B の上昇を認める。ヒステリシス・ループの急におちるのは、B がおちる時の H ではじめて逆向きの磁区の芽が発生し、同時にその芽が成長して、すなわち、磁壁移動がおこり、B の急減がおこることを意味する。

一方、Fe の場合には、Br の値が Bs の 60% 程度であり、ヒステリシス・ループのおちるのは、ある H で急にはおちるが、途中から逆方向に H を戻すと B の上昇は漸進的に行われる。SiFe の場合も磁界冷却であるにもかかわらず、Fe の場合と全く似ている。

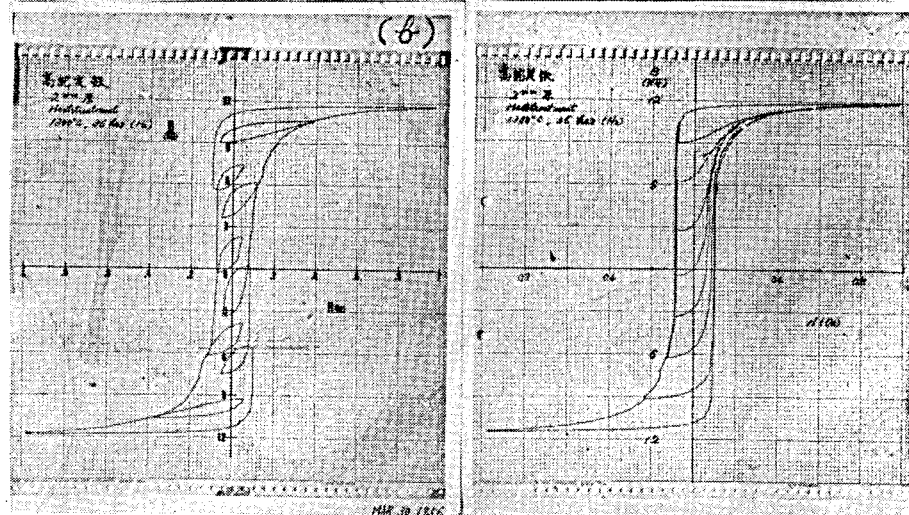
これらの原因を考えてみる。70 パーマロイの場合には、発生する単軸異方性エネルギーが約 $2.5 \times 10^3 \text{ erg/cc}^{39)}$ で、その結晶磁気異方性エネルギーはせいぜい $10^3 \text{ erg/cc}^{1)}$ の程度である。従って、単軸異方性エネルギーが、極めて優位となって、この方向の磁区のみが存在して、上述のような 180° 磁壁の移動による磁化過程がおこる。一方、SiFe の場合には、Eu が 10^2 erg/cc の程度であるのに対して K は 10^5 erg/cc と桁違いに大きい。従って、磁化過程においても結晶磁気異方性の方が大きく効いて来るのである。このことは磁界冷却した SiFe の磁区模様を観察からもいえる。すなわち、第 4.2.13 図は強磁性コロイドを用いた粉末図形法⁴⁶⁾による磁区模様を示すが、磁界⁴⁷⁾のように簡単なものでなく、磁界冷却によっても大きな模様の変化はなく、結晶方位に影響されていることを示している。

純鉄の特徴あるヒステリシス・ループは試料 2 mm 厚の厚い無垢の試料で結晶粒が粗大化し、すなわち、それに対応して磁区の大きさが大きいときにみられる。そしてその鋭い角形性は磁区の間相互作用により疑似単結晶的性質にもとづくものである。この相互作用の大きい原因としては第 5 章で述べるが、結晶磁気異方性の大きいことが考えられる。また $\frac{Br}{Bs}$ が 60% 程度になるのは、茅の理論²⁵⁾における、(3.1) 式 $Ir/I_s = 1/(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$ を各方向について平均すると 0.672 になることから説明される。磁界冷却した場合にも、K が Fe の場合とほぼ同じ程度であり、かつ、磁界冷却によって、磁区の大きが大きくなっていることから考えて、磁界冷却にもかかわらず、パーマロイの場合より、Fe の磁化過程と同じ過程をとることが明らかである。SiFe の場合も厚みを薄くすると、角形性が悪くなるが、この例を第 4.2.14 図に示す。すなわち、結晶粒の大きさ 2.75 mm の 3 mm 厚試料のヒステリシス・ループに比して、結晶粒の大きさ 1.2 mm の 0.63 mm 厚試料のヒステリシス・ループは角形性の悪くなることが分り、この事実からも、上述の機構で磁化過程がおこっているのが認められた。

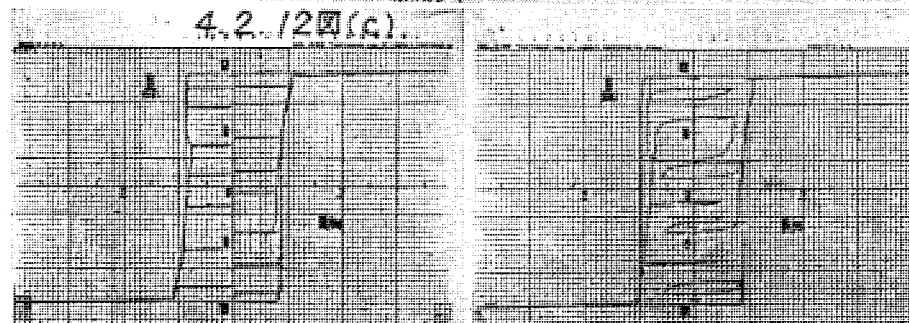
(a) 磁界冷却した SiFe



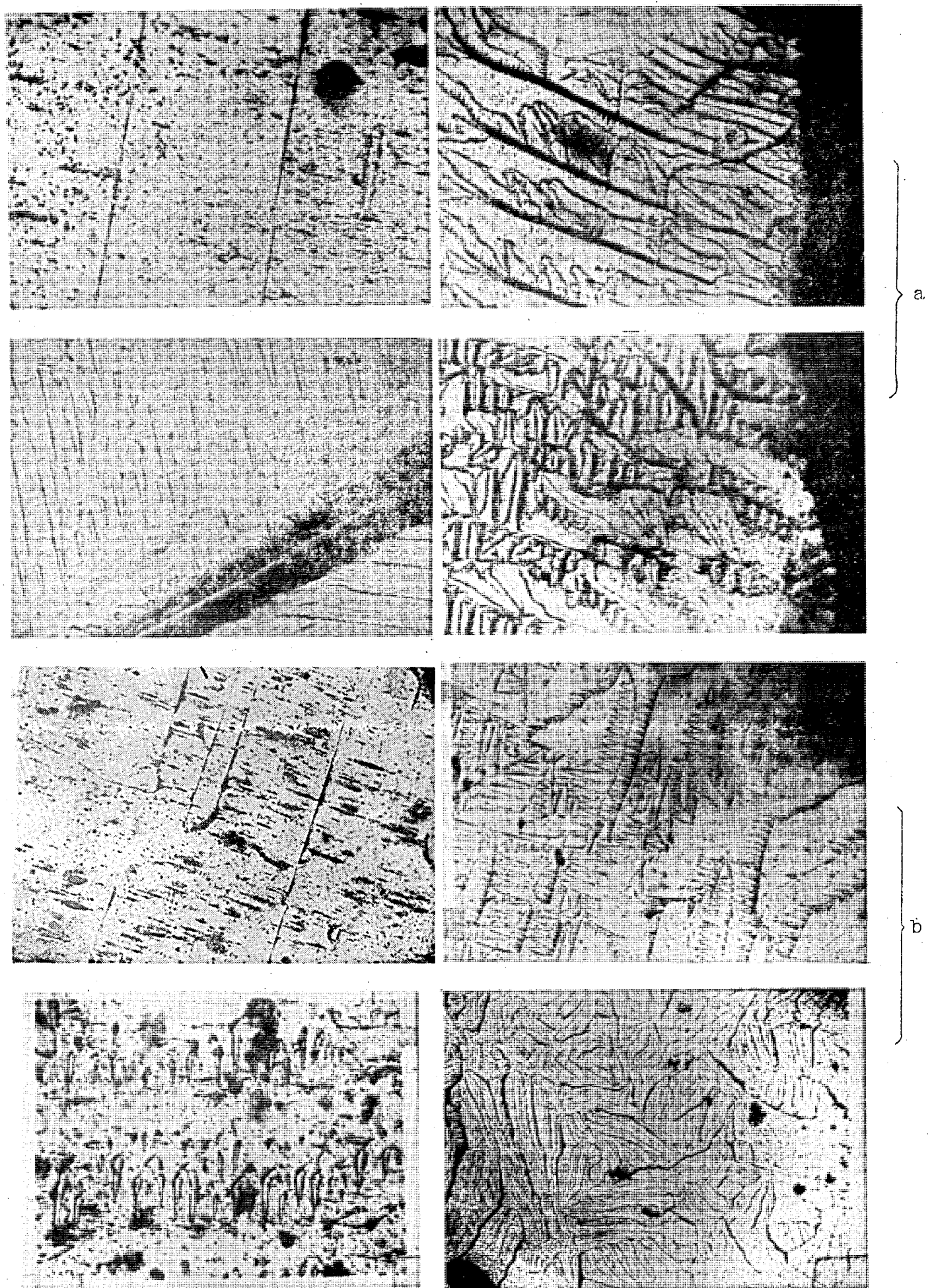
(b) 純鉄



(c) 磁界冷却した70%
パーマロイ



第4.2.12図 磁界冷却した SiFe, パーマロイ
および純鉄のマイナーヒステリシ
ス・ループ



第4.2.13図 磁界冷却した5% Si Fe の磁区模様

(a) 磁界冷却した場合 ($H \sim 13 \text{ oe}$)

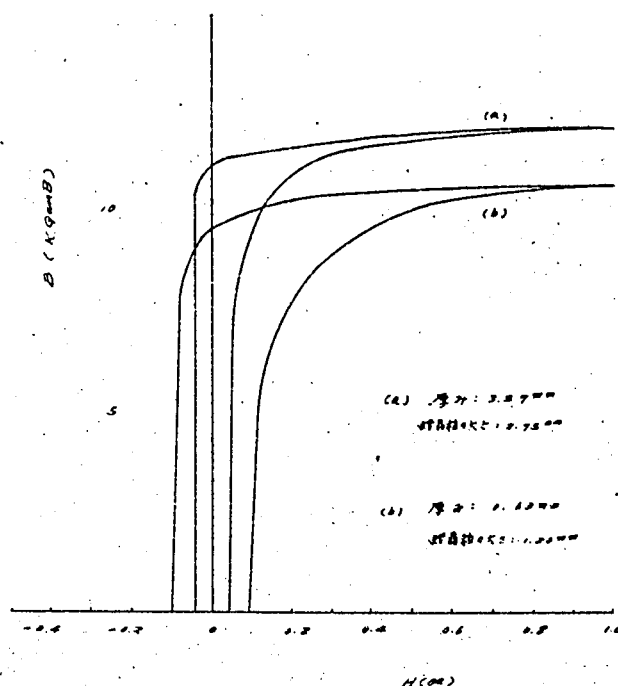
(b) 磁界冷却しない場合

↑ 磁界方向

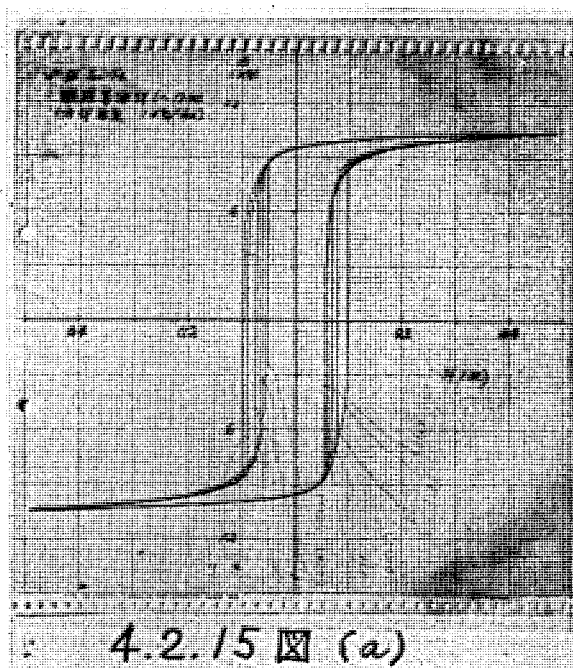
(2) 磁化の遅れ

高純度の Fe のヒステリシス・ループの下降する磁化の変化に時間的遅れ⁴⁵⁾のあることが観察されている。Si-Fe を磁界冷却した場合にも同様の遅れが認められ、自記磁束計を用いてこれを調べた。

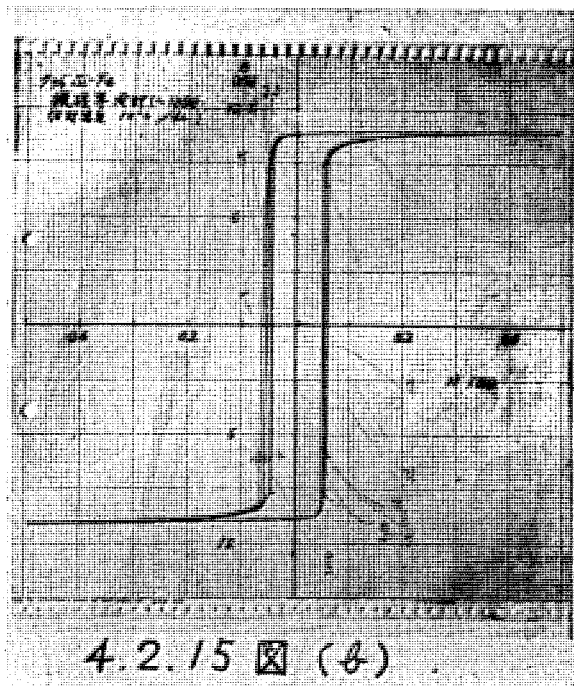
第 4.2.15 図は大さを変えた磁界を Br から急に加えたときのヒステリシス・ループを示している。加える H が Hc があるいはそれより少し大きい場合には、磁化の変化は数分間つづく。加える H の値が大きくなる



第 4.2.14 図 磁界冷却した 5% Si-Fe の鉄料厚 0.5 mm
ヒステリシス曲線比較



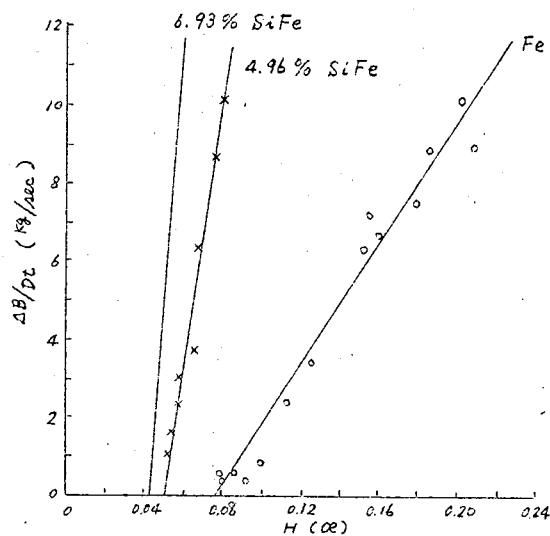
4.2.15 図 (a)



第4.2.15図 残留磁束の点から加える磁界の強さによって変化するヒステリシス下降曲線

- (a) 磁界冷却した5% SiFe
- (b) 磁界冷却した7% SiFe

にしたがい、この変化速度は速くなる。この結果が第4.2.16図に示される。これに示された磁化の変化速度は自記磁束計の磁束変化の時間を秒時計で測定して決定した。これから分るように、磁化の変化速度 $\Delta B/\Delta t$ は加えた磁界の強さHとヒステリシス・ループが下降しはじめるある特定の限界の磁界 H_0 との差と直線関



第4.2.16図 純鉄および磁界冷却したSiFeのヒステリシス下降曲線における磁束変化速度と加えた磁界の強さとの関係

係、すなわち、 $\frac{\Delta B}{\Delta t} = A (H - H_0)$ の関係のあることが認められる。そしてこの傾斜：A は Si % の増す程たつて来る。

磁化の遅れの機構については C, N などの不純物原子による拡散磁気余効⁴⁸⁾ や熱擾乱によるゆらぎ磁気余効⁴⁹⁾ などの原子移動をともなう内部的機構による磁気余効と磁壁移動に伴う渦電流効果⁵⁰⁾ とが考えられる。うず電流効果については Williams 等⁵⁰⁾ が SiFe の [100] 棒型単結晶において、各辺に磁壁 (180° 磁壁) が 1 枚ずつしかない場合に磁壁移動速度： $u = C (H - H_0)$ の関係を見出し、この C は電気抵抗に比例する。多結晶材料においては、単結晶の場合のように簡単な磁区構造でないため、簡単にこの理論は適用できないが、磁界冷却した SiFe の磁化の遅れに対する $\frac{\Delta B}{\Delta t} = A (H - H_0)$ を定性的に説明することができる。この係数 A は、Si % の増す程大きくなるが、Fe, 5% SiFe および 7% SiFe の電気抵抗の比¹⁾ が 1 : 6.8 : 8.5 に対して、この係数の比が 1 : 4.5 : 8.0 となって、ほぼ似通った比例関係をもっている。

以上の結果と、高純度 Fe に対する磁化の遅れの温度依存性の実験結果とを併せ考えて、磁界冷却効果の SiFe の磁化の遅れは磁壁移動に伴う渦電流効果によるものである。

第 4・3 節 む す び

磁界冷却効果の機構を明らかにする一連の研究の一環として、Si 0~8% までの SiFe 合金をとりあげて、磁界冷却効果の実験を行い、高純度および市販素材を用いた合金に対してこの効果のちがいのついて調べ、著しい差のないことを確めた。また磁界冷却効果によって生じた単軸異方性エネルギーを求め、その絶対値および Si % との関係から、この機構に対する考察を行った。さらに、SiFe 合金を磁界冷却したときのヒステリシス・ループの形状、マイナ・ループの過程の測定、磁区模様の観察から、磁化過程を考察し、あわせて、磁化の遅れを調べて、その機構に対して検討を行った。その結果をまとめると次のようになる。

(1) 高純度および市販素材を使用した 3% 以上の SiFe では磁界冷却効果がきき、 μ_m は増大して、ヒステリシス・ループは角形となる。 μ_m は約 6~7% SiFe で極大を示し、 $\mu_m = 200,000$ を得た。

(2) 磁界冷却効果があらわれるに必要な冷却速度は $H = 1300$ のときには、 100°C/hr あるいはそれ以上の速度で十分で、かなり速く効果があることが明らかになった。

(3) 磁界中冷却によって発生する単軸磁気異方性エネルギー E_u を縦および横方向の磁界中冷却したときの磁化曲線の面積差から求めた。約 5% SiFe で極大に達し、約 500 erg/cc であ

った。Si 7% 以上の SiFe では 10°C/hr の緩い速度で磁界冷却すると Eu は殆んど 0 に近い値となり、磁界冷却が効かなくなる。これらの結果は磁界冷却効果の機構が方向性規則配列の理論で説明され得ることを示している。

(4) 高純度および市販素材を使用した試料では同じ単軸異方性エネルギーを発生することを見出した。一般に純度の低い SiFe が磁界冷却効果がききにくいといわれているのは、本質的な差異でなく、不純物その他により、もともとの磁性が悪くて、この効果が弱いためである。

(5) 磁界冷却効果した SiFe は角形ヒステリシス特性を示すが、Br は Bs の 60% 程度である。これは磁界冷却したパーマロイより、結晶粒の大きい高純度 Fe の場合と似ている。マイナ・ループなどの形、磁区模様を観察から、高純度 Fe の磁化過程に類似し、その原因は、結晶異方性エネルギーが大きく、発生する単軸異方性エネルギーが小さいためである。

(6) 角形ヒステリシス・ループの下降曲線に磁化の遅れのあることが確められた。その磁化の変化速度は加える磁界の強さと直線関係がある。Si % のことなる試料における磁化の遅れの違いより、磁化の遅れの原因が、磁壁移動に伴う渦電流効果によるものであることを明かにした。

才5章 試料形状による磁化曲線への影響⁵¹⁾

最近パーマロイ系の高透磁率材料はその使用周波数が高くなるにしたがい、うず電流損を少なくするため、厚みを薄くすることが要望され、圧延技術の進歩と相まって1/100 mm以下の薄テープが使用されるようになった。材料の厚みを薄くすると、その磁氣的性質が悪化していくことが、異方性50パーマロイや珪素鋼帯で問題¹⁴⁾となって来た。一方Fe, SiFeについてはYensen & Ziegler²⁶⁾, Ruder²⁷⁾等によって結晶粒の大きさが磁性に影響し、単位体積当りの結晶粒の数が多いほど、Hcおよびヒステリシス損が大きくなることを見出している。高純度Feの場合にも、透磁率が高く、ヒステリシスが角形となるには厚みの大きい無垢の材料であることが必要⁴⁵⁾条件となる。

これらの原因は試料の磁区構造が結晶粒、厚みなどの幾何的形狀によって影響され磁化曲線がことなつて来るものと考えられる。しかし乍ら、多結晶材料における磁区構造の大きさと結晶粒あるいは試料全体の体積に対する表面積との相関關係についてはいまだ詳しい実験がない。したがって、これらの原因を明らかにするため、Fe, SiFe, パーマイロ系材料など各種の高透磁率材料について種種の厚みの試料を作り、その磁性を測定して、結晶粒、厚みの磁性への影響を系統的に調べた。

この結果、試料の厚み、結晶粒の磁性への影響は高透磁率材料一般についていえることで、結晶粒の大きさがより直接的な影響をおよぼし、結晶粒の大きさが小さいほど磁性を悪くし、その影響は結晶磁気異方性の大きい材料ほど著しいことが明らかとなった。

才5・1節 試料および実験方法

この実験に使用した材料はFe, Ni, 3%, 5%および7% SiFe, 50% NiCo, 50% NiFe, Mo, パーマロイである。これを選んだのは実用材料であること、結晶磁気異方性常数Kがそれぞれ、 $10^5, 10^4, 10^3, 10^1$ erg/cc 程度である理由による。これらに用いた合金素材は、いずれも市販されているもので、Feは昭電製電解Fe, Niは住友金属製Ni, CoはカーボニルCo, Siは信越化学製Siなどを用いた。

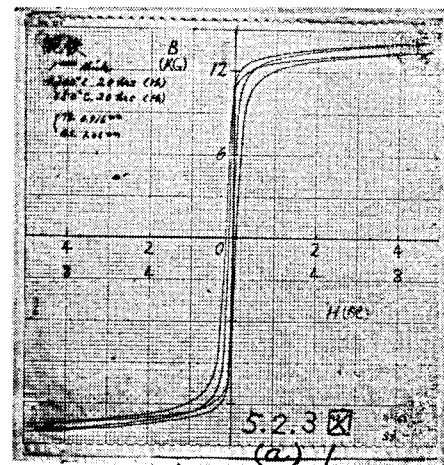
試料はいずれも真空溶解、鋳造ののち、試料の加工性、厚みに応じて、熱間圧延、冷間圧延または電解研磨によって所要の厚みの板に作られた。厚みは約5.0 mmから0.01~0.005mm厚である。但し、5および7% SiFe冷間加工が困難なため、薄くできず、熱間圧延した約0.5mmまでについて実験した。磁性を測定する鉄心は約0.1~0.05mmま

では施盤加工，打抜または放電加工により内径 22mm, 外径 30mm の環状試料を用いた。薄い板の試料は取扱い，成形の困難性から，マグネシア層間絶縁をほどこした巻鉄心として使用した。この場合，0.1~0.05mm は打抜試料と巻鉄心の両方にわたって実験を行い使用鉄心の形による磁性の差を当れるようにした。いまのべたように各試料の加工法がとなり，また厚みがまちまちであるため，十分加工歪を除去し，かつ結晶組織の結晶方向性，不純物の影響が試料の間に差異のあるのを極力避ける目的で 1300℃，20 時間高純度乾燥水素中で熱処理をほどこした。そして，この高温熱処理で厚みに応じて十分に結晶粒の粗大化がおこなわれる。高温熱処理の後，材料に応じて，すぐれた磁性を示し，かつ実用上行われている熱処理，例えば Fe では相変態による歪をとるため 850℃：20 時間の熱処理を行い，また Mo パーマロイでは 600℃ から 60℃/h で冷却する熱処理を施した。

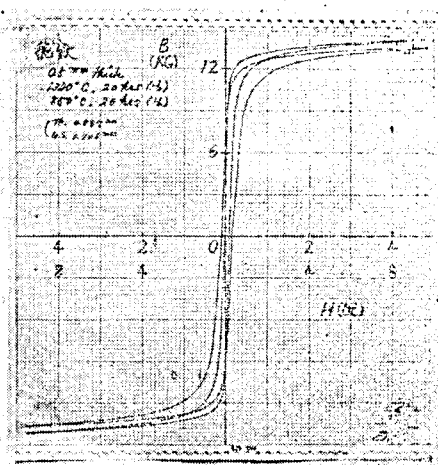
磁性は自記磁束計²⁴⁾で静磁気特性を測定した。この際試料はいづれも保護ケースに入れて巻線した。厚みの決定にはマイクロ・メーターによる測定のほか，重量により比重を計算に入れて決定し，その誤差は 1% 以内である。結晶粒の大きさは光学顕微鏡で腐蝕した試料表面での結晶粒の平均直径を測りその大きさが厚みより大きい場合には厚みを考慮に入れて平均結晶粒体積から決定した。すなわち，試料表面の平均径： d_0 ，試料厚み： τ とすると，結晶粒の大きさ d は $d_0 < \tau$ の場合は d_0 そのまゝの値をとり， $d_0 > \tau$ のときには $\sqrt[3]{d_0^2 \cdot \tau}$ の値をとった。結晶粒の成長が充分行われて厚み方向に結晶粒が貫いていることが顕微鏡で確められているから，この決定法は妥当である。

才 5 . 2 節 実験結果とその考察

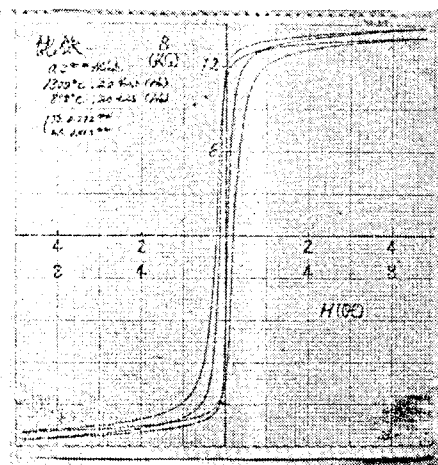
高透磁率磁性材料の磁性におよぼす試料形状の影響を調べるため，各種材料について，厚みのことになった試料の磁性を測定したが，その特性が厚みのみならず結晶粒の大きさに影響されることを予想して，厚みによる結晶粒の大きさの関係を調べ磁性との関係を明らかにした。これらの結果から，磁気諸特性のうちの H_c と結晶粒の大きさとの関係を実験的に求め，各種材料におけるこの関係を整理，考察した。



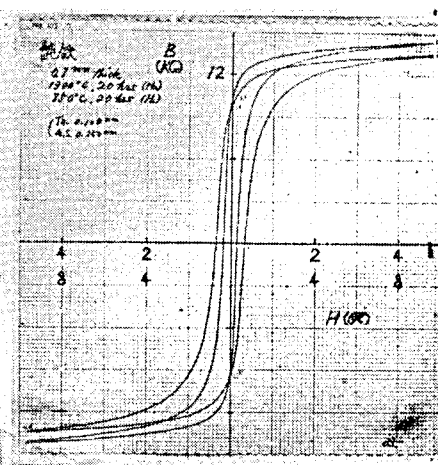
Thickness 0.916 mm
Grain Size 106 μm



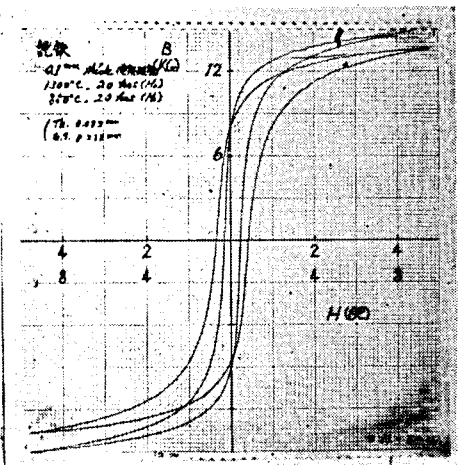
Th. 0.487 mm
G. S. 0.706 μm



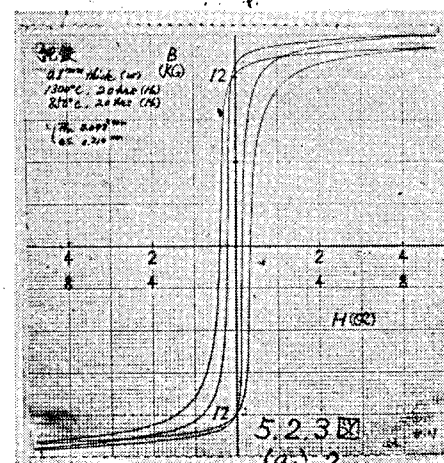
Th. 0.292 mm
G. S. 0.502 μm



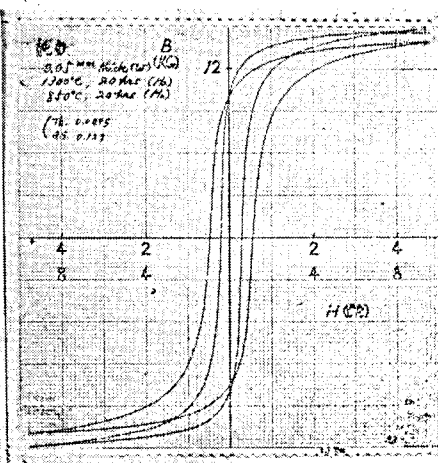
Th. 0.104 mm
G. S. 0.250 μm



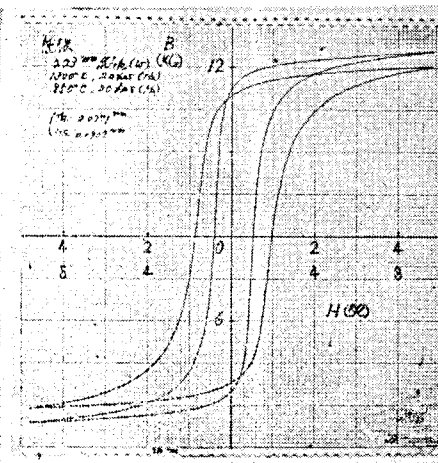
Th. 0.082 mm
G. S. 0.232 μm (電解研磨)



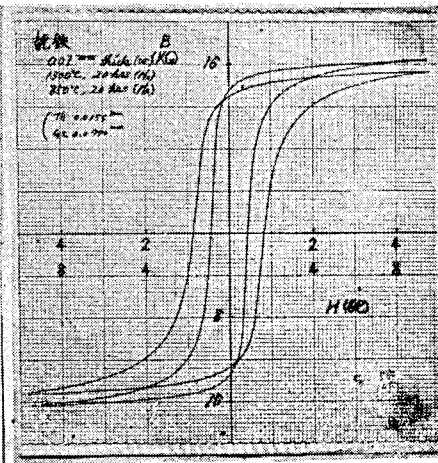
Th. 0.078 mm
G. S. 0.210 μm (巻鉄心 (w. c.))



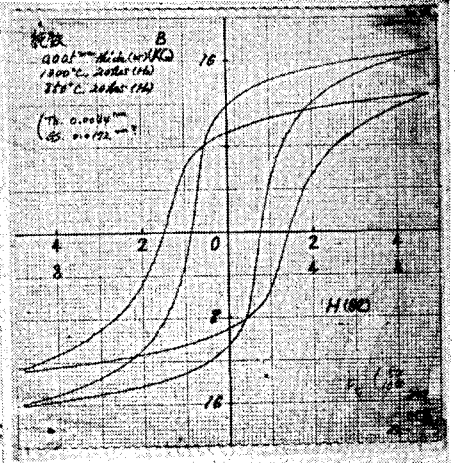
Th. 0.050 mm
G. S. 0.129 μm (w. c.)



Th. 0.027 mm
G. S. 0.091 μm (w. c.)



Th. 0.016 mm
G. S. 0.077 μm (w. c.)

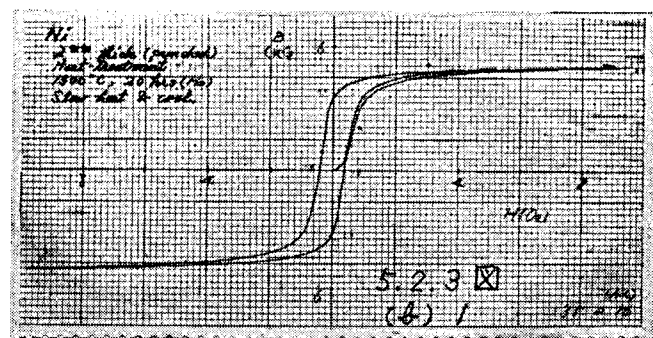


Th. 0.004 mm
G. S. 0.017 μm (w. c.)

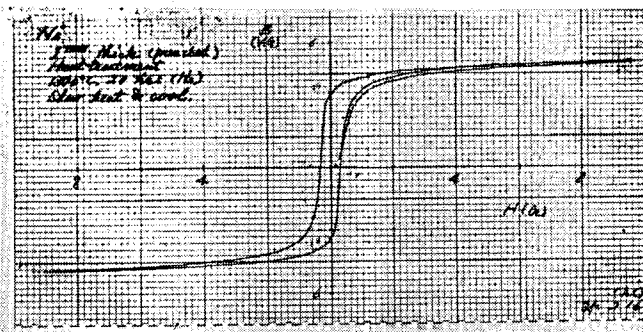
才 5.2.3 図 試料形状による磁化曲線の変化 1300 ° C : 20 時間 →

(a) ~ (g)

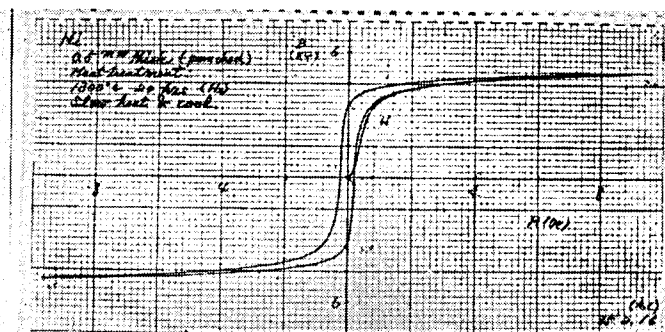
(a) Fe : 850 ° C : 20 時間



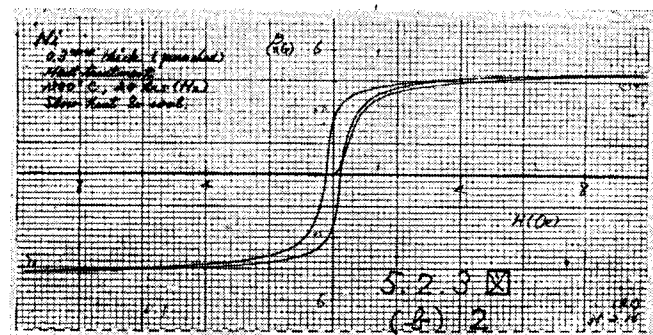
Thickness 2 mm



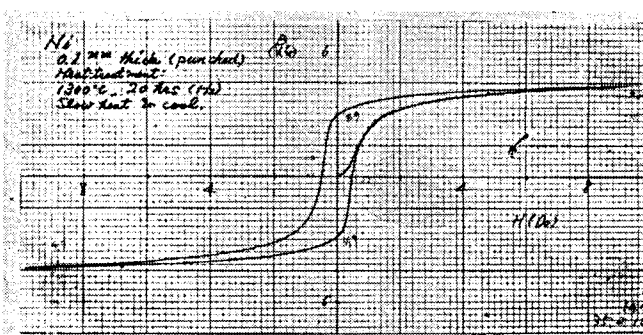
Th 1 mm



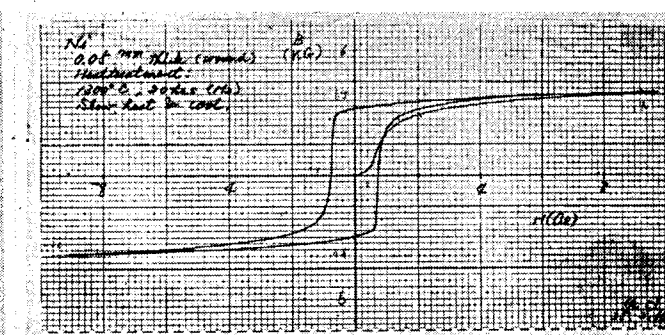
Th 0.5 mm



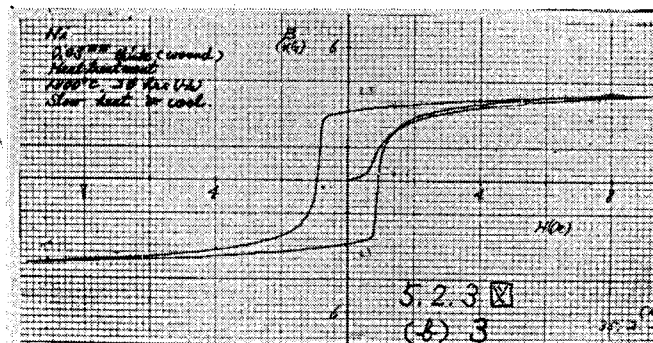
Th 0.3 mm



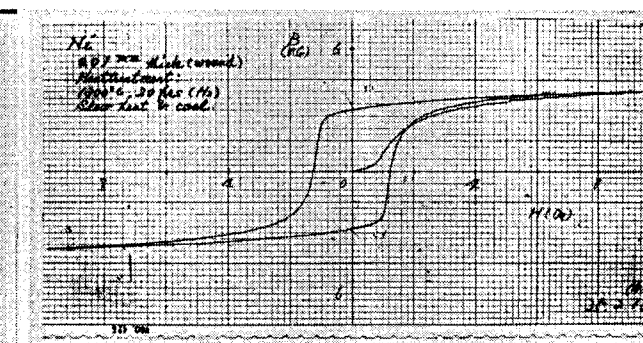
Th 0.1 mm



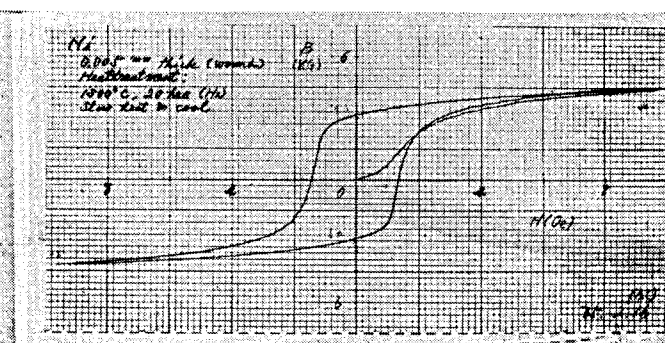
Th 0.05 mm (卷铁心 (w. c.))



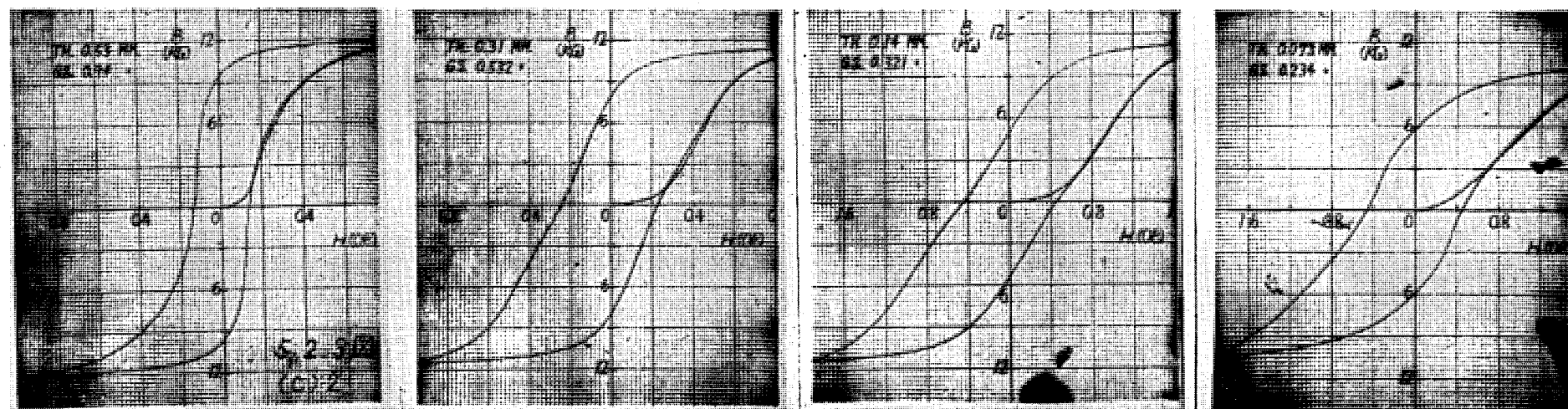
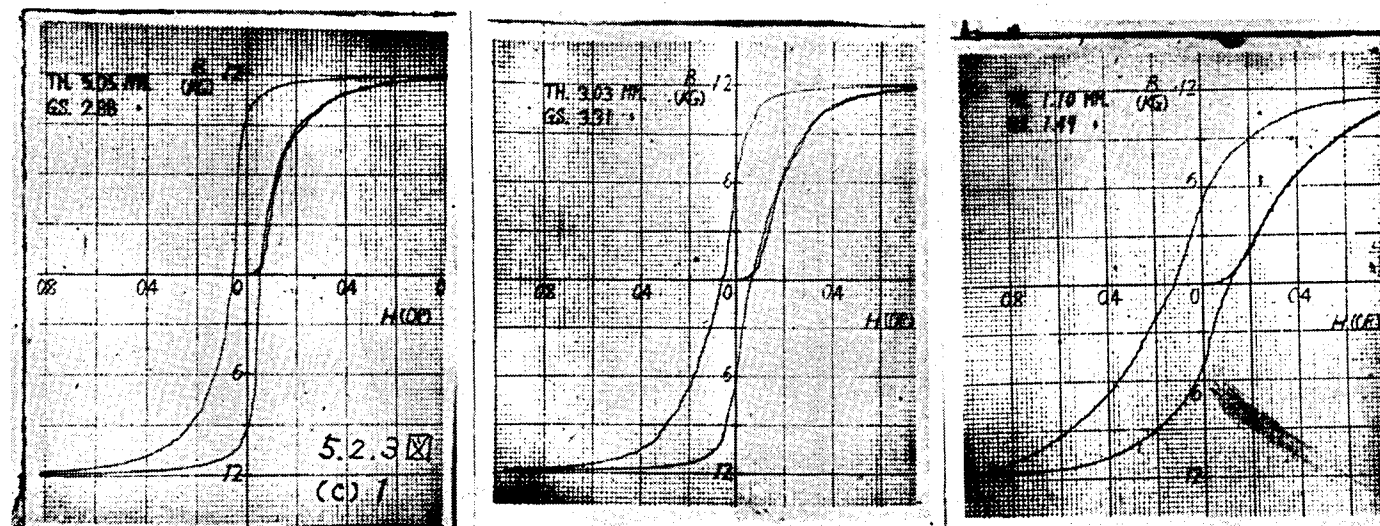
Th 0.03 mm (w. c.)



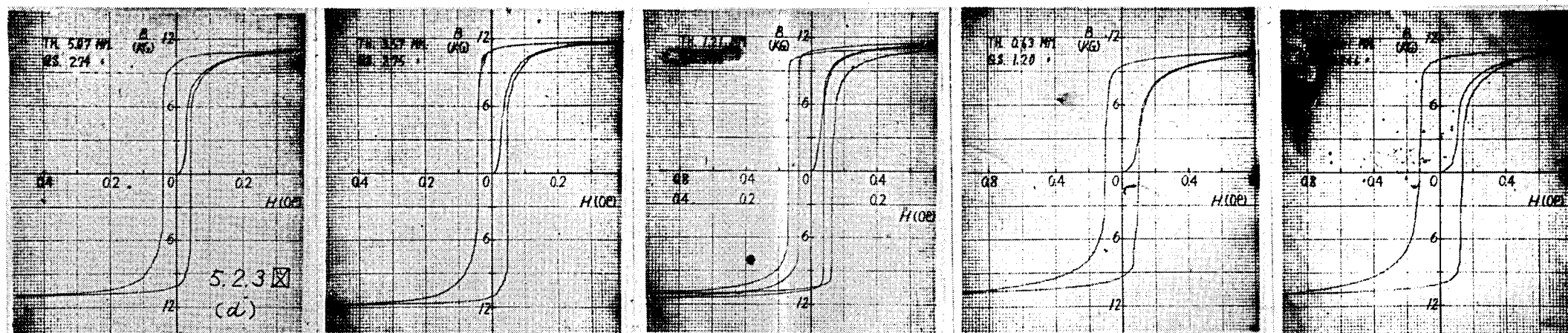
Th 0.01 mm (w. c.)



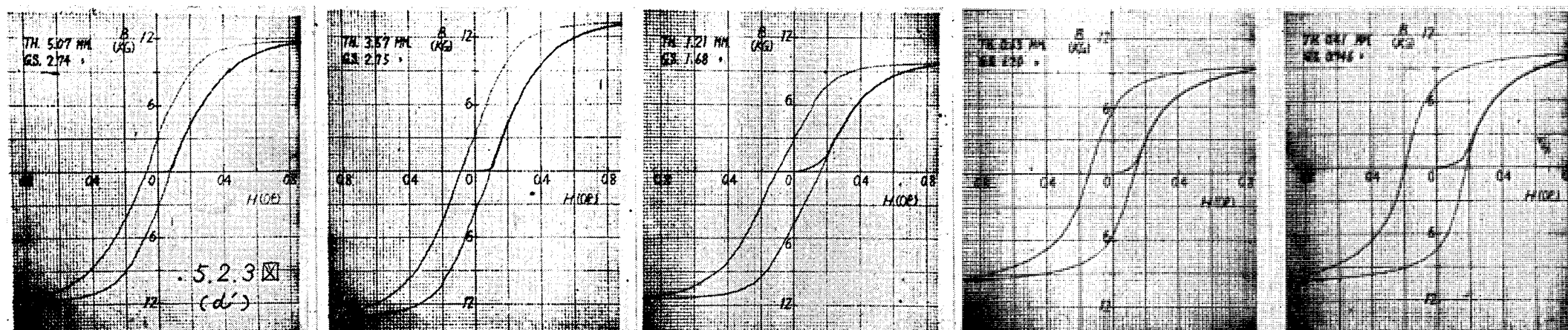
Th 0.005 mm (w. c.)



才5.2.3図 (C) 3% SiFe (定速度冷却: 100°C/hr)

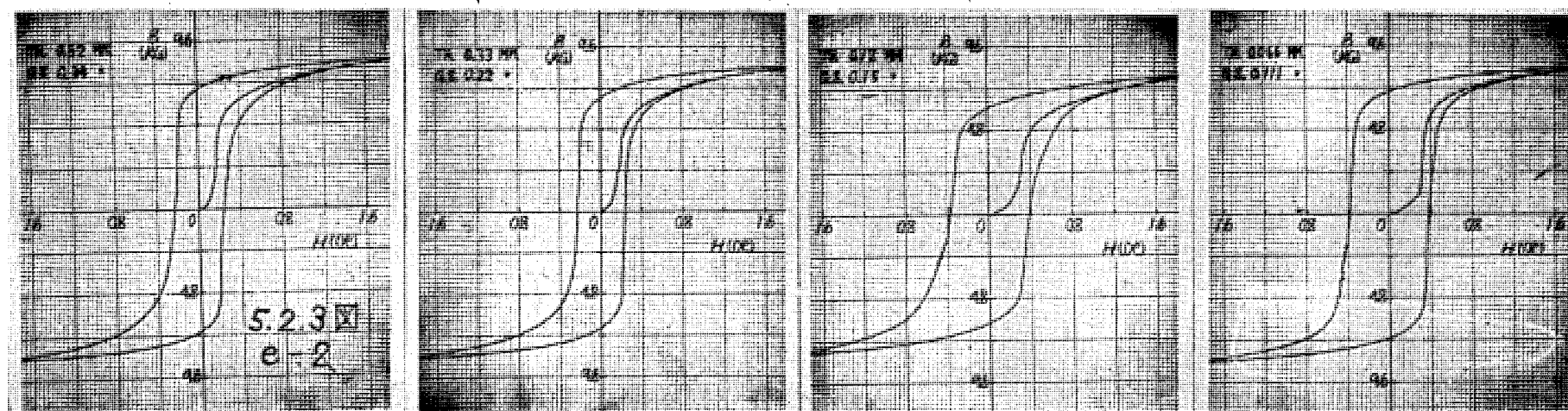
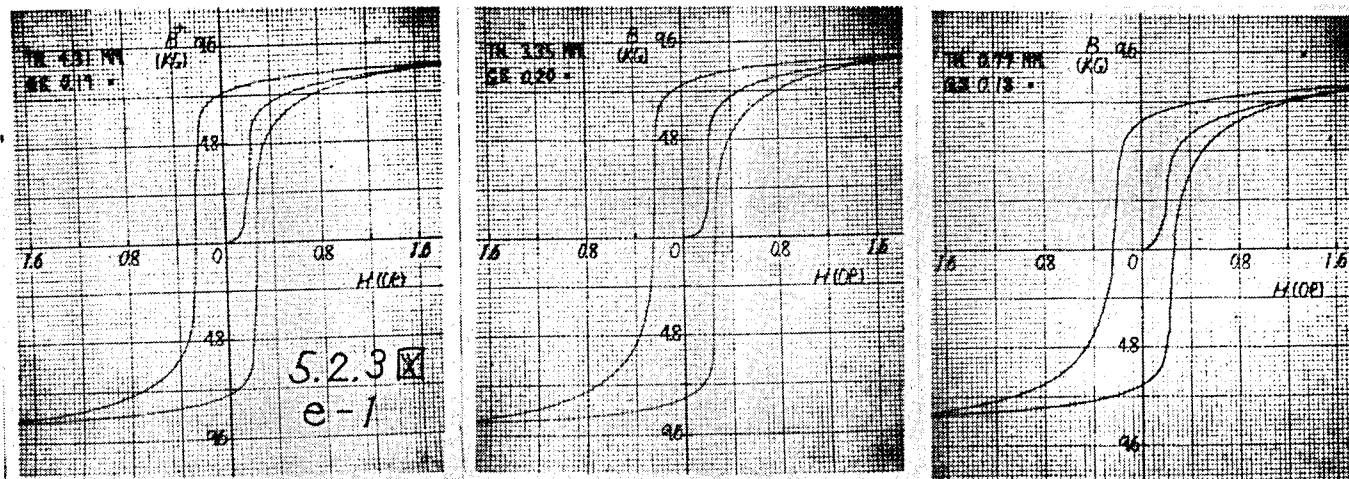


第 5.2.3 图 (d) 5 % SiFe : 磁界冷却 (130°C)

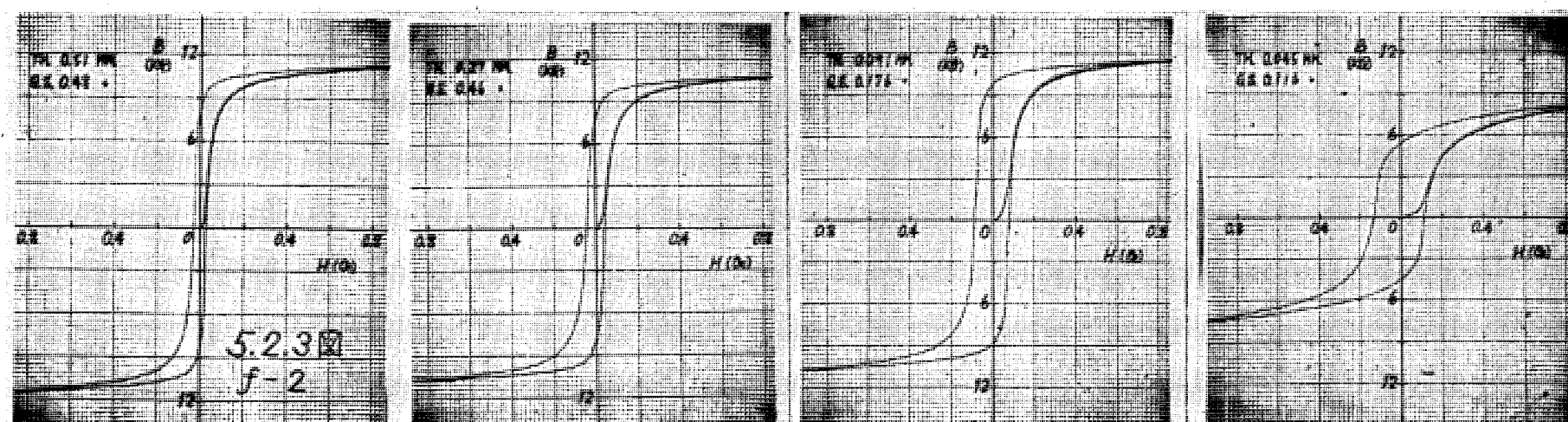
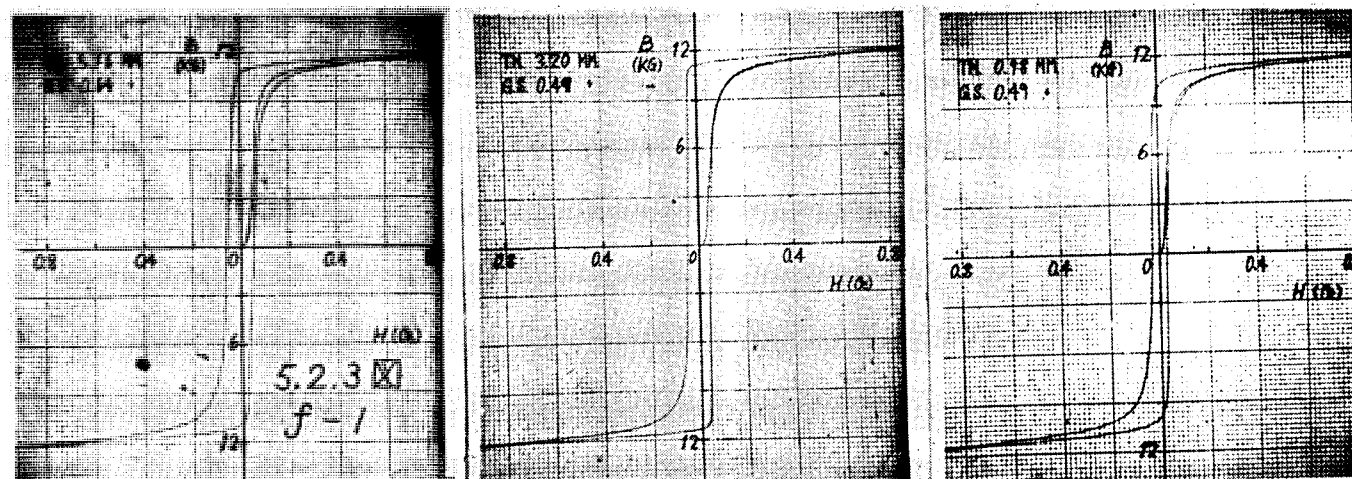


第 5.2.3 图 (d') 5 % SiFe : 無磁界冷却 (100°C)

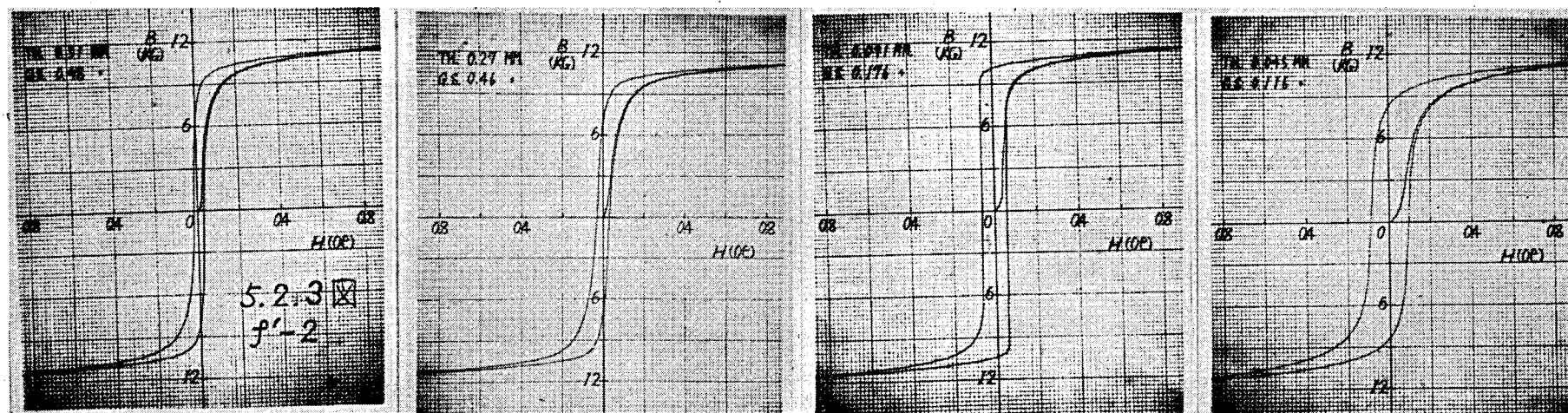
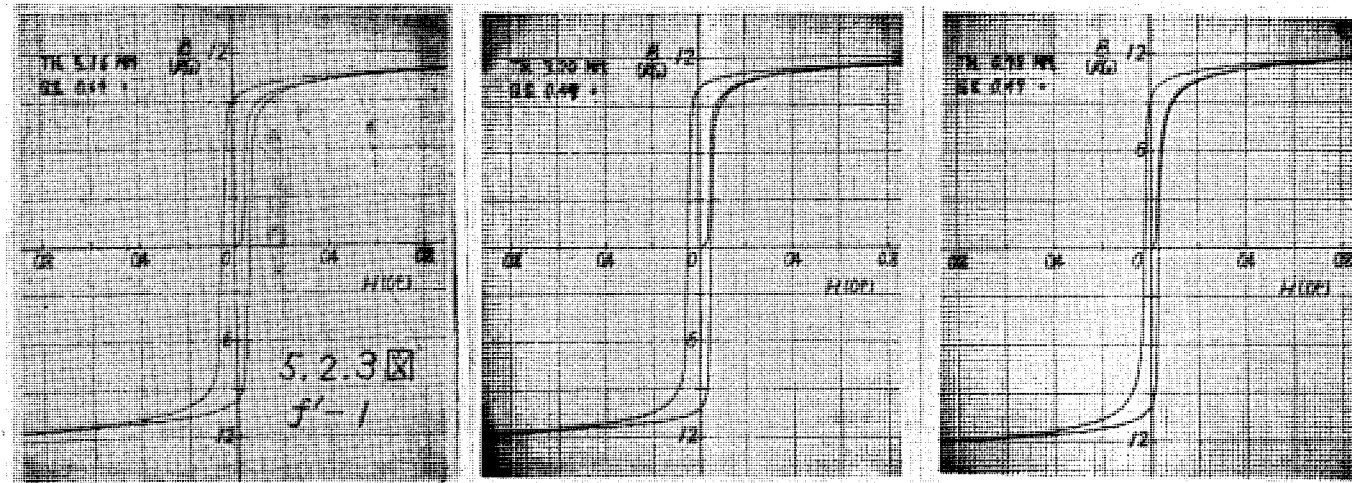
折込 7



才 5.2.3 图 (e) 50% NiCo: 磁界冷却 (1300)

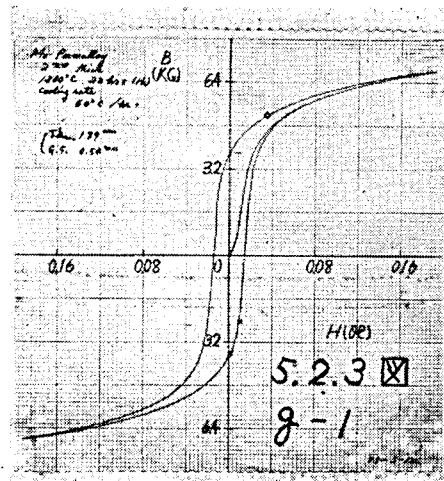


才5.2.3图(f) 50% NiFe : 600°C急冷

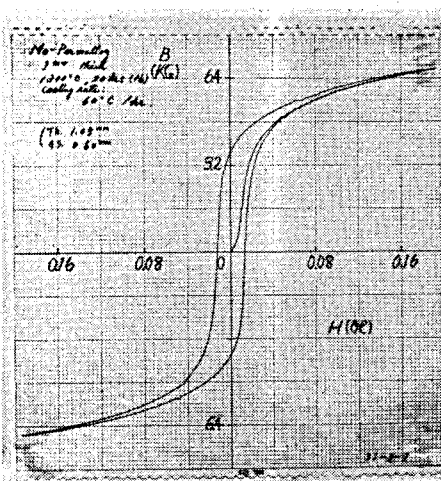


才 5.2.3 図 (f') 50% NiFe : 磁界冷却 (130e)

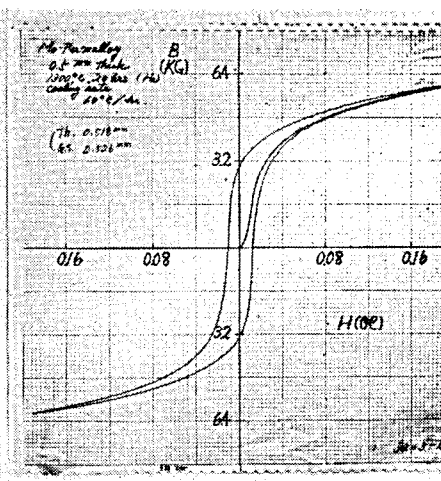
Thickness 1.89 mm
Grain Size 0.54 mm



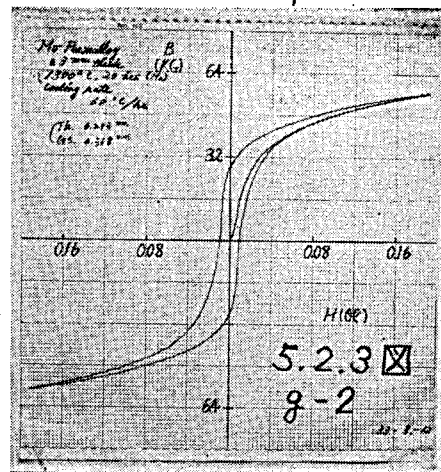
Th. 1.05 mm
G. S. 0.60 mm



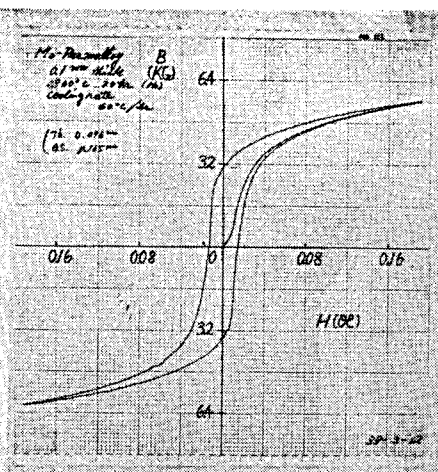
Th. 0.518 mm
G. S. 0.526 mm



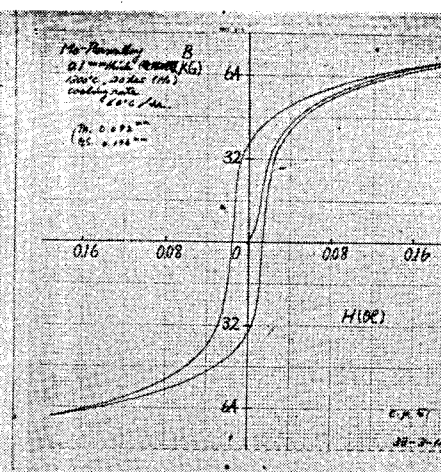
Th. 0.293 mm
G. S. 0.368 mm



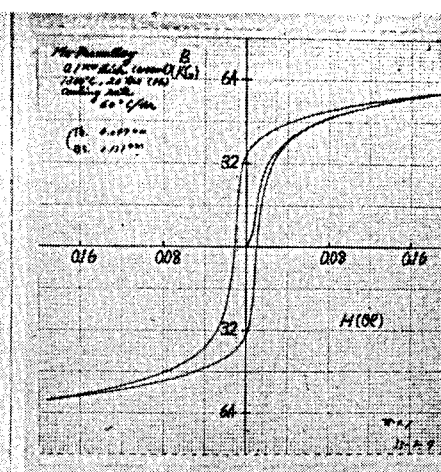
Th. 0.096 mm
G. S. 0.165 mm



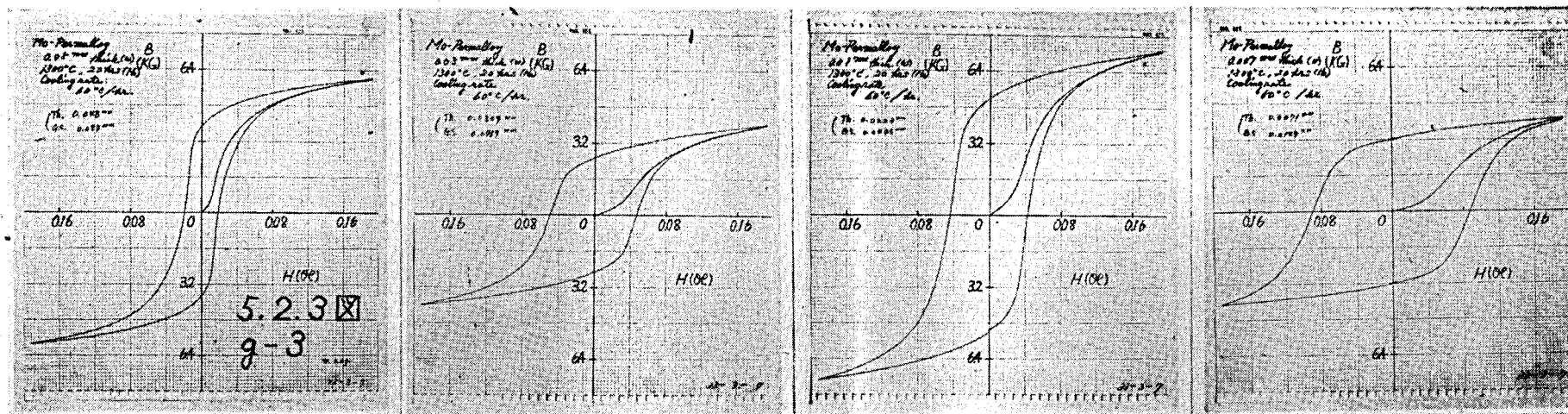
Th. 0.092 mm
G. S. 0.196 mm (電解研磨)



Th. 0.097 mm
G. S. 0.131 mm (巻鉄心 (w. c.))



才 5.2.3 図 (g) Mo Permalloy: 定速度冷却 (60°C/hr)



Th. 0.048 mm
G. S. 0.084 mm (w. c.)

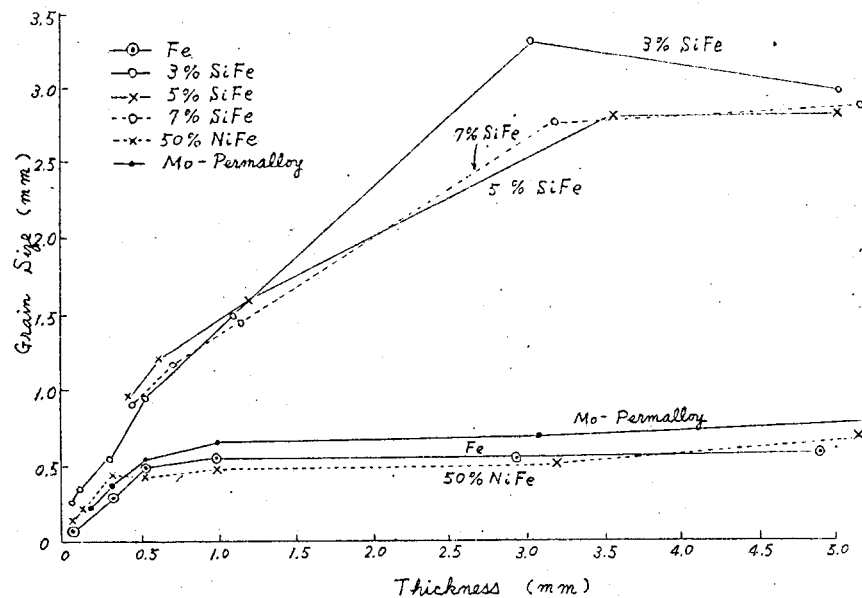
Th. 0.031 mm
G. S. 0.077 mm (w. c.)

Th. 0.022 mm
G. S. 0.043 mm (w. c.)

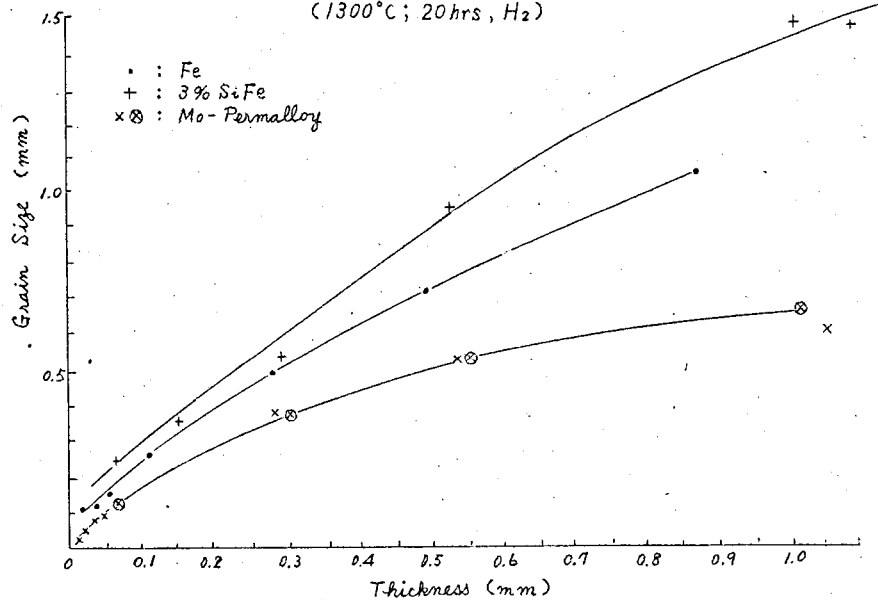
Th. 0.007 mm
G. S. 0.015 mm (w. c.)

才 5.2.3 図 (g) Mo Permalloy : 定速度冷却 (60°C/hr)

第5.2.1図 試料の厚みと結晶粒の大きさとの関係
(1300°C; 20 hrs. H₂)



第5.2.2図 厚みと結晶粒の大きさとの関係
(1300°C; 20 hrs, H₂)



5.2.1 試料の厚みと結晶粒の大きさとの関係

(1) 実験結果

各種材料について5mm から約0.035mmまでの厚みの材料を1300°C:20時間の高温

熱処理をほどこした場合の厚みと結晶粒の大きさとの関係を才5・2・1図に示す。これから分るようにSiFeでは、この高温処理で充分結晶成長がおこり、試料厚みに近い値まで達する。これに対して他の材料では、ある程度まで大きくなると、その大きさを限界としてそれ以上大きくならない。これは焼鈍温度をさらに高くすれば大きくなることが予想され各種試料をさらに約1400℃：20時間真空中焼鈍したが、殆んどその後の成長は認められなかった。したがって、結晶粒の大きさを厚みによって制御することは0.5mm以下の厚み試料について行わねばならない。才5・2・2図は厚みが薄くなったときの厚みと結晶粒の大きさとの関係を示しているが、Mo・パーマロイの場合にも、厚みにしたがって、種々の大きさの結晶粒の試料が得られた。このことはFe, SiFeについて結晶粒の大きさと磁性との関係の実験が古くから行われているのに対して、パーマロイ、その他の材料に関して報告のない一つの原因であろう。

なお、環状鉄心の打抜試料とテープ試料との間には結晶粒の大きさの差は認められず、幅長さには関係なく、厚みによってのみその大きさが決まってくる。

(2) 考 察

結晶粒の成長は塑性変形をおこした材料を十分に温度が高く、かつ、長時間熱処理することによって、相変態などがなければおこる。そして、結晶成長の機構²⁸⁾については多くの実験と理論が提案されている。しかし乍ら、個々の材料に対して完全に適用し得る理論を見出すには、より多くの研究が必要であろう。

結晶粒の成長²⁸⁾について経験的に純度の高いものより合金、あるいは僅かな不純物の存在する方が、おこり易い傾向があるといわれている。また焼鈍によって単結晶にまで成長するのを阻止する原因⁵²⁾として、結晶粒の成長が自由表面によって阻止され、平均結晶粒が厚みの大きさで止まる。また試料の大きい場合には結晶粒界移動が、不純夾雑物に阻止されて厚みにまで成長しないことが考えられる。しかし、これらの原因は一般적으로のみ言えることで限界となる試料の厚みやその夾雑物の純度、分布などについては明瞭でない。才5・2・1図および才5・2・2図に示すようにSiFe以外で0.5mm以上の結晶粒の得られない理由は明らかでないが、厚みを薄い方にのばすことによって種種の大きさの材料を得ることができ、結晶粒の大きさと磁性との関係を見出すことができた。

5・2・2 磁性と試料厚みおよび結晶粒の大きさとの関係

(1) 磁化曲線の変化

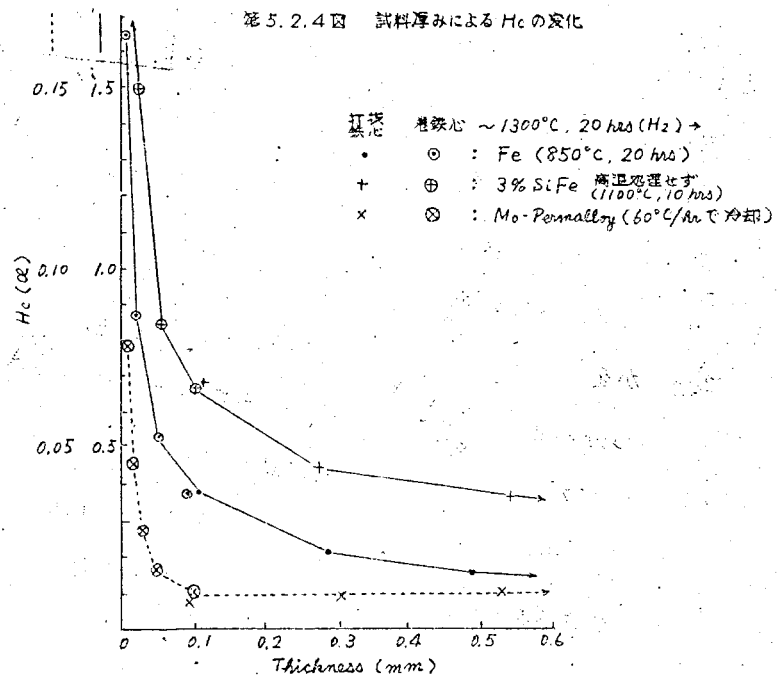
才5・2・3図は各試料の厚みがことなる場合の磁化曲線を示している。これから分る

ように, Fe, SiFe の場合には厚みが薄くなるに従い, H_c は大きくなり, 磁化曲線はねてくる。またヒステリシスループ角はまる味を帯びてくる。これに対して他の材料では厚みによって急激な変化はない。例えば, 50% NiFe, 600 °C Queuch の場合は 5 mm から 0.5mm にわたってほとんど変化はなく, 0.1mm 程度から漸く悪くなる。一方, 結晶粒の大きさを見ると, SiFe を含めて他の材料でも磁性が顕著に変わるのは結晶粒の大きさが変化しはじめる試料からであることが明らかである。すなわち, SiFe では厚みと結晶粒の大きさがほぼ対応して変化するのに対して他の材料では結晶粒の大きさの変化のない 0.5 mm 厚までの磁性は殆んど変化しない。したがって, 磁性の変化は試料の厚みより結晶粒の大きさがより直接的であることが明らかとなった。厚みが薄くなって結晶粒が小さくなる範囲では厚みが薄くなるに従い, 従って結晶粒が小さくなるとともに H_c が大きくなり, μ の低下が認められ

また Br が下ってヒステリシス・ループがまるくなる。

オ 5.2.4 図およびオ 5.2.5 図はそれぞれ厚みおよび結晶粒の大きさと保磁力 H_c との関係を示してある。これから, 上述の結果は明瞭である。これから分るように厚み, したがって結晶粒の大きさの磁性への影響は材料の種類によって異なる。Fe, SiFe

の場合には厚み, したがって結晶粒が小さくなるにしたがい, 急に H_c が大きくなるのに対して, NiFe, パーマロイの順に, H_c の低下が緩やかになる。例えば Fe の場合, 結晶粒 0.5mm のときの H_c が約 0.1mm では 2.5~3 倍近くになる。一方 Mo パーマロイの場合には Fe の場合の結晶粒の大きさの変化では H_c の変化は極めて僅かである。このこと



は H_c のみならず, μm
 や Br の変化について
 も同様であった。

なお打抜試料と巻鉄
 心とでは同じ厚みの試
 料では殆んど磁性の差
 異は認められず, 結晶
 方向性については殆ん
 ど考慮する必要はない。

(2) H_c と結晶粒の 大きさとの関係

Fe および SiFe の H_c
 およびヒステリシス損
 とその結晶粒の大きさ
 との関係については多く
 の実験^{26) 27)}があり, H_c も
 結晶粒の大きさの逆数と

の間には直線関係のあることが認められている。この関係がその他の高透磁率材料にもある
 かどうかを確かめるため, H_c と結晶粒の大きさの逆数を描いたのが才 5・2・6 図である。
 これから分るように, Fe, SiFe のみならず, 他の材料についても, 直線関係のあること
 が明らかになった。すなわち, 結晶粒の大きさ (G.S) とすれば

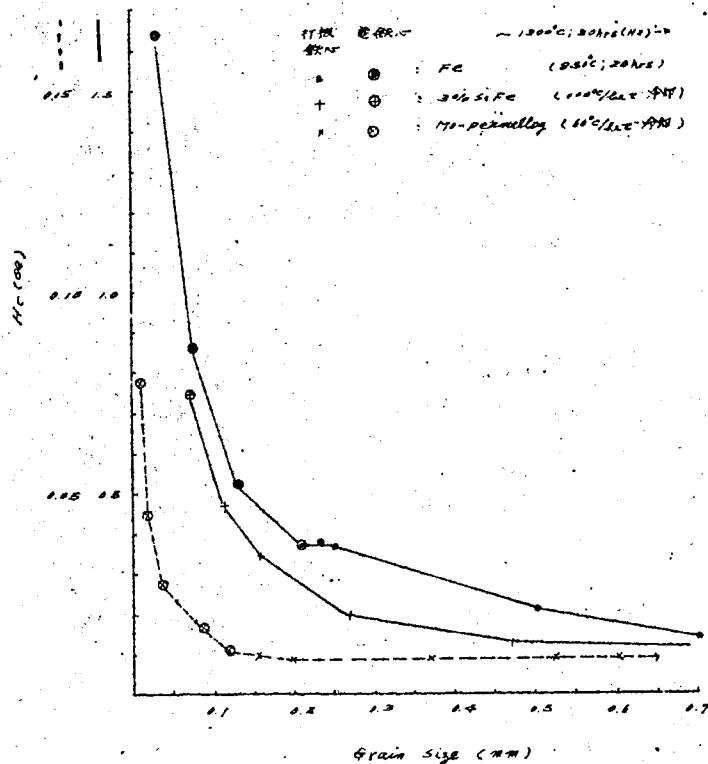
$H_c = H_0 + \alpha (1/G.S)$ で現わされる。各種材料の H_0, α を才 5・2・1 表にかか
 げる。その傾斜が結晶磁気異方性エネルギーの大きくなるに従い, 大きくなることが認め
 られる。

5% SiFe および 50% NiFe を磁界冷却した場合には磁界なしで冷却した場合に比し
 て傾斜はゆるやかになり 7% SiFe ではその H_c が磁界冷却によって殆んど変らない。こ
 の模様を才 5・2・7 図に示す。

(3) 考 察

Fe, SiFe の磁性が結晶粒の大きさによって H_c , ヒステリシス損が影響され, H_c が
 $1/(G.S)$ と直線関係²⁶⁾のあることは古くから知られ, また, パーマロイを薄くすると磁性が
 悪くなること⁵⁴⁾がいわれている。この原因についても, 最近 Mager⁵⁴⁾, Goodenough⁵⁵⁾,

第 5・2・5 図 結晶粒の大きさによる H_c の変化



56) Dijkstra 等が検討

している。これらの関係が高透磁率材料の共通した一般的性質であることを実験結果から明らかとなった。すなわち、 H_c と $1/(G.S)$ との直線関係は実験した試料全部にわたってほぼなりたち、またこの傾斜が結晶磁気異方性エネルギーが大きいほど急になることを認めた。この関係のある程度定量的な考察を行なう目的で第5・2・

8図に $H_c - 1/(G.S)$ の

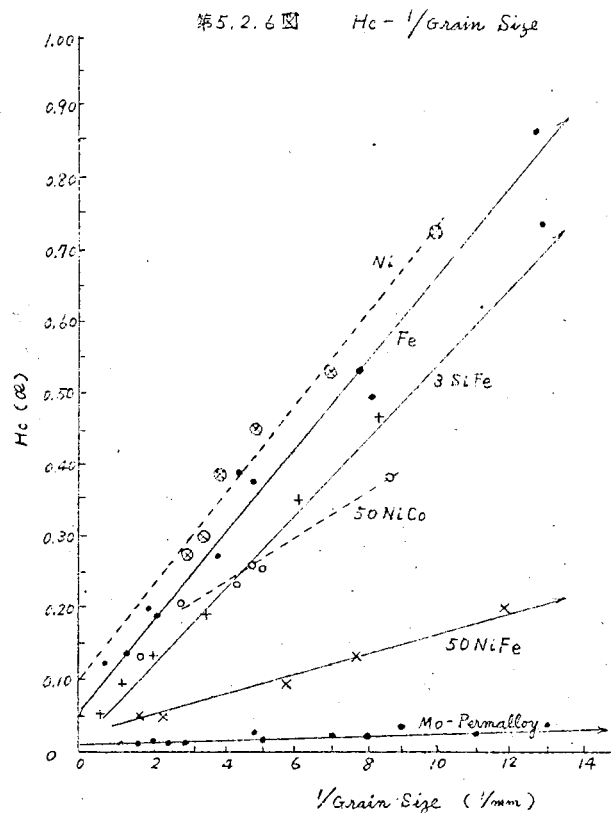
傾斜の値 α と結晶異方性、常数 k の平方根、すなわち \sqrt{k} との関係を描いてみる。これから明らかなように α と \sqrt{k} の間には直線関係があることが認められた。このことは Littmann が Mo パーマロイが他のパーマロイに比して厚みを薄くしても使用できることを指摘しているのとは一致する。

H_c に対する理論には Néel,

Kersten 等の理論があるが、多

結晶材料における結晶粒の大きさ、したがって結晶粒界については直接考察されていないため、適用が困難である。磁化過程における結晶粒界の影響は磁壁移動における障害となることが考えられ、また逆磁区の芽のできる場所として働くことが考えられる。これらについては未だ明確な説明がないが、実験結果について定性的な考察を試みる。

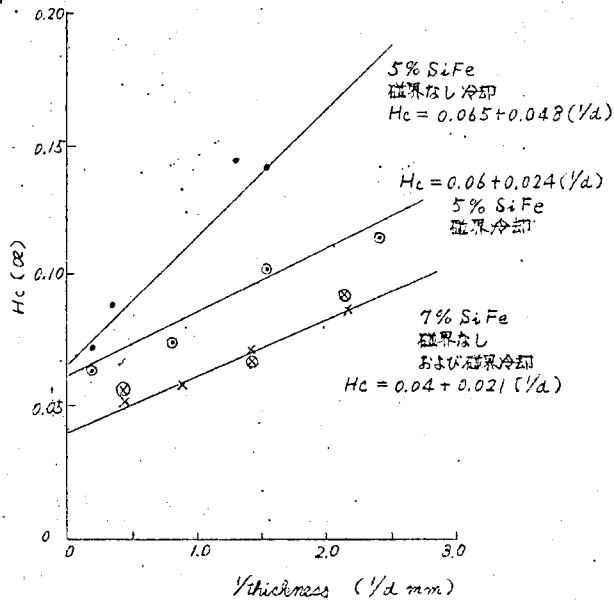
まず結晶粒界が、磁壁移動に対する障害となる場合には H_c はその妨害の力の一次関数



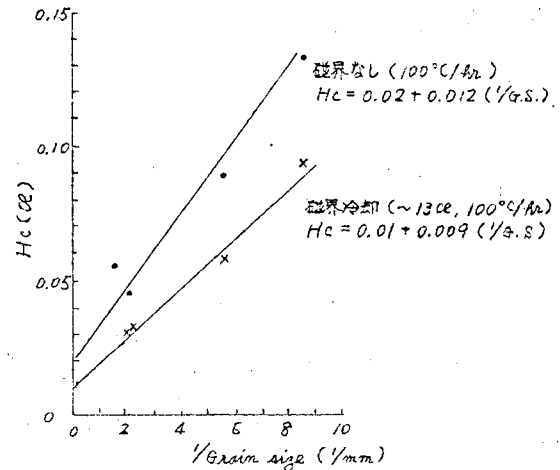
第5.2.1表 各種材料の H_0, α の値
($H_c = H_0 + \alpha \cdot 1/(\text{Grain Size})$)

種類	熱処理 1300°C, 20 hrs (H_2)	H_0 Oe	α mm	k erg/cc
Fe	850°C, 20 hrs	0.05	0.053	4.8×10^5
Ni	炉中冷却	0.10	0.063	5.1×10^5
3% Si Fe	100°C 冷却	0.025	0.050	3.5×10^5
50% Ni Co	炉中冷却 (1300°C/1 hr)	0.10	0.032	1.6×10^4
50% Ni Fe	600°C Quench	0.02	0.012	10×10^3
Mo-Permalloy	60°C/炉中冷却	0.005	0.0013	$\sim 10^{1-2}$

第5.2.7図 磁界冷却および無磁界冷却した
 $H_c - 1/\text{thickness}$ 曲線
 (a) 5% Si-Fe および 7% Si-Fe
 (1300°C; 20 hrs (H_2)) \rightarrow 100°C/hr
 $H = 0$ 又は 13 oe



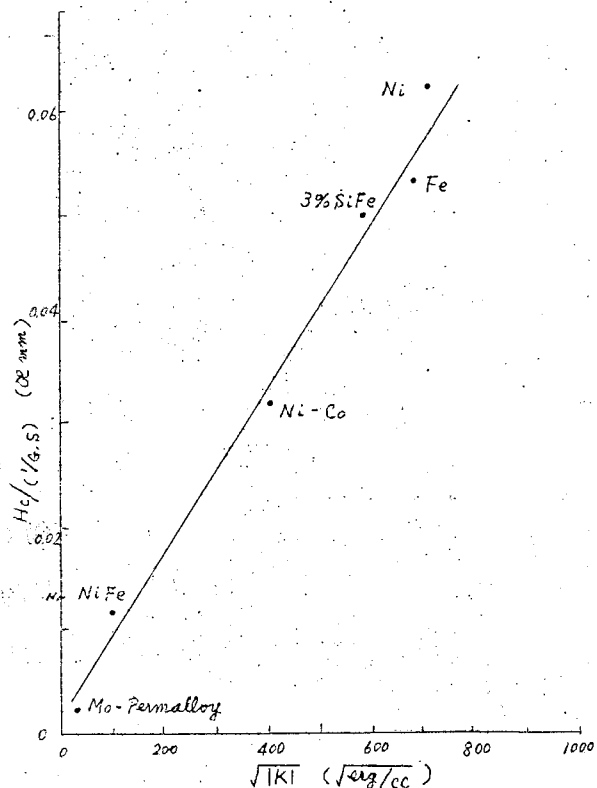
第5.2.7図 磁界冷却および無磁界冷却した
 $H_c - 1/G.S.$ 曲線
 (b) 純鉄 50% パーマロイ
 (1300°C; 20 hrs, (it2))



として考えられるため，単位体積当り結晶粒の数と障害としての作用が1：1の対応にあるならば H_c は結晶粒の数，従って結晶粒の大きさの逆数に比例する。しかもその妨害の力が Kersten⁵⁷⁾ が述べているように磁壁がしやぼん玉のようにふくらみ，それに対する復元力に相当すると，この力は磁壁エネルギーに比例し，しかもこれは \sqrt{K} の項を含んでいる。従って H_c と $1/G.S.$ の傾斜が \sqrt{K} に比例することを説明することができる。

才2に結晶粒の内部で逆

第5.2.8図 $H_c/(1/G.S.) - \sqrt{KI}$



磁区ができ、これが成長して、磁化逆転がおこると考え、W.Doring³⁾の逆磁化の成長に対する理論を適用すると、逆磁区の成長をはじめる磁界 H_s は I_s を飽和磁化、 $\sigma\omega$ を磁壁エネルギー L を磁壁が動く磁区の大さとする、

$$H_s = \frac{3}{2} \cdot \frac{3\pi\sigma\omega}{4 I_s L}$$

となる。この H_s が H_c に相当し、かつ、磁区の大さが結晶粒の大さに対応するものと考え、 H_c は結晶粒の大さの逆数に比例し、かつその係数に含まれる $\sigma\omega$ は \sqrt{k} に比例するから実験結果を定性的に説明する。

上述の考え方には、磁区の大さと結晶粒の大さとの対応が1:1の関係がなりたつことを仮定している。この対応度は実際には、結晶異方性をはじめ、多くの異方性エネルギー（例えば磁界冷却による単軸異方性）、磁歪によるエネルギーによって変わるはずである。例えば k の大きい場合には1つの結晶粒内で還流磁区を形成して粒界表面に磁極を生じずに静磁エネルギーを小さくするようになり、逆に k の小さい場合には、相隣れる粒間を通して磁区が連続になる場合²⁾が考えられ、その対応は異なって来る。また結晶粒の形、大きさ自体によっても磁区構造²⁾が変て来る。したがって、上述のように簡単な仮定で H_c と結晶粒の大さとの関係を定量的に算出することは難しいが、いずれにしても、磁壁移動における妨害力として磁壁エネルギー項が入りそれが \sqrt{k} に比例することが定性的に実験結果を説明している。多結晶材料の磁区構造を決定する因子を考えると結晶粒界をこえて隣の結晶粒に入る時には、ある粒界では完全に磁化が連続しているか他の粒界では必ずしもそうではない。この磁極による静磁エネルギーが試料表面にあらわれる磁極の静磁エネルギーより大きい場合には磁区構造を決定する因子としては結晶粒界が試料厚みより遙かに大きく影響することは明らかであり、磁性への影響として結晶粒界がより直接的であることを説明することができる。

磁界冷却効果によって50% NiFe, 5% SiFe の H_c と $1/G.S$ の傾斜がゆるやかになる。結晶粒と磁区との対応は前述したように明確ではないが、結晶粒が大きければ磁区も大きいことは期待できる。一方、磁界冷却によって、結晶異方性に単軸異方性が加えられると、結晶粒の大きさに大きく影響されずに磁区は大きくなるであろう。したがって、磁界冷却効果によって相対的に磁区が大きくなる割合は、結晶粒の小さい試料において著しく、この結果、 $1/G.S$ の大きいところの H_c の減少の割合が $1/G.S$ の小さいものより大きいため $H_c-1/G.S$ の傾斜がゆるやかになることが定性的に説明し得る。

試料厚みの減少によって磁性の悪くなるのは、表面が種種の製造過程に何らかの原因で汚染し、その層の磁性が悪くなり、薄い試料では全体積に対するこの層の割合が大きくなるため、見掛上全体としての磁性がおちると説明^{14), 58)}されている。しかし乍ら図5・2・3図の純Fe, Mo

パーマロイ 0.1mm 試料の H_c と熱処理後 0.15mm から 0.1mm に電解研磨したときの H_c の値が殆んど差異のない実験結果はこの考え方を否定しているものと考えられ、試料厚み、したがって、結晶粒の大きさなどの幾何学的形状によって磁区構造が変わって磁性に影響をおよぼすことがより本質的であると考えられる。

Fe をはじめ多くの材料で試料厚み、したがって結晶粒が大きい場合には、Br の値は結晶の小さいものに比して大きく、また角形ヒステリシス・ループを示す。このことは次のように考えられる。すなわち、結晶粒が大きくなるのに対応して磁区の寸法が大きくなり、磁氣的に優越した結晶粒内の磁区が逆転をおこすと他の結晶粒内の磁区も、磁区間の相互作用によって雪崩的に全体の磁化逆転がひきおこされる。従って、ヒステリシス・ループが垂直におちて、角形となって来る。しかも、この相互作用は個々の磁区の動きによって結晶粒界に生ずる静磁エネルギーに基づくと考えられるから、磁区の大さが小さいと相互作用の原因である静磁エネルギーの不⁵⁹⁾平衡が、小さい領域内で打ち消し合って、相互作用が広くおよばなくなる。従って結晶粒が小さいと雪崩的逆転が起らずに各々の磁化逆転が加えた磁界の強さに応じておこるため、ヒステリシス・ループの角性が悪くなるのである。

オ 5 . 3 む す び

高透磁率磁性材料の使用周波数が高くなるにしたがい、うず電流損を少なくするため、圧延技術の進歩とともに $1/100\text{mm}$ 以下の薄いテープ材料が用いられてきた。厚みを薄くすると静磁気特性が悪くなることが認められ、実用上問題となって来ている。また Fe, SiFe については古くより厚みおよび結晶粒の大きさによる磁性への影響が知られていた。

これらの原因を明確にするため、Fe, SiFe, パーマロイ系材料などの各種高透磁率材料について種々の厚みの試料をつくり、その磁性を測定して、結晶粒の大きさ、試料厚みの磁性への影響を系統的に調べ、この原因について考察した。これらの結果をまとめると次のようになる。

- (1) 試料の厚みおよび結晶粒の大きさが小さくなる程、保磁力、ヒステリシス損失は大きくなり透磁率は低下する。またヒステリシス・ループが角形のもののはまる味を帯びて Br がおちる。これは磁性材料に共通した一般的な性質である。
- (2) 磁性に対する結晶粒の大きさの影響は、試料厚みのそれより直接的で、厚みは結晶粒の大きさを左右する一つの因子として効いて来る。
- (3) 磁性に対する結晶粒の大きさの影響は結晶磁気異方性エネルギーの大きいほど著しい。これは Fe, SiFe などて薄くすると急激に磁性が低下し、パーマロイ、Mo パーマロイの順に影響

が少ない。

- (4) 保磁力 H_c と結晶粒の大きさ $G.S$ との間には H_c と $1/G.S$ が直線関係のあることが、各種材料について認められた。その傾斜が結晶磁気異方性エネルギー k の大きいほど大きく \sqrt{k} に比例することを見出した。
- (5) 磁性に対する結晶粒の大きさおよび試料厚みの影響はこれからの幾何学的形状のため、内部の磁区構造がことなつて磁化過程が変化するためである。この原因については明確な説明はむづかしいが、一応の考察を行つて、実験結果の定性的な説明を試みた。

第 6 章 結 言

電気および電子工業の著しい発展とともに、高性能の磁性材料が要求されている。この要求にそうには、磁気の基礎的研究とそれに基づく技術面の系統的な研究によってはじめて達せられる。この観点から高性能の磁性材料の試作条件を確立する目的で、高透磁率金属磁性材料の物理的处理による磁氣的性質の關係について研究を行った。この結果を総括すると次のようである。

- (1) 高透磁率材料の磁性は材料内部の不純物によって劣化されるので、不純物除去には、真空溶解・鋳造が有効であることを明らかにし、実験用の小型真空溶解炉を試作した。
- (2) 試作した小型真空溶解炉を用いて、真空溶解した磁性材料はピンホールが著しく減少し、不純金属、ガスのある程度の減少によって、加工性が著しく改善され、高周波用薄板への加工が容易となった。磁氣的性質は高純度乾燥水素中熱処理との組合せにより著しく向上した。
- (3) 高透磁率材料が高性能を示すためには、真空・溶解・鋳造による材料を使用の形状に成形した後、歪取り焼鈍および純化熱処理として高純度乾燥水素中での高温熱処理が必要であることを明らかにし、この目的を達するため、半連続水素焼鈍炉を考案して試作した。この炉によって露点 -40°C 程度の水素中で常用 1300°C の熱処理が容易に行えるようになった。
- (4) 試作した水素焼鈍炉を用いて、水素雰囲気中の磁性への影響を明らかにするため、その製造過程によって著しく影響を受け、かつ、市販の高透磁率材料中最も高性能の Superalloy 系 Mo-パーマロイの試作をおこない、この熱処理における水素純度の影響を調べた。この結果、水素純度は高透磁率特性に敏感な影響をおよぼすことが明らかとなった。一連の実験で $H_c = 0.003800$ のすぐれた特性を得たが、試作水素炉が適切な水素純度と高温が得られることを示している。

以上の結果、高透磁率材料の製造における真空溶解・鋳造と水素中高温熱処理はすぐれた磁性を得るために不可欠であることが確められた。(以上第 2 章)。

- (5) すぐれた角形ヒステリシス特性の異方性 50 パーマロイを得るには約 0.2 ~ 0.3 % Mn を添加し、約 99 % 冷間圧延の後、高純度乾燥水素中で約 1100°C 、2 時間程度の急熱・急冷処理が最適であることを見出した。
- (6) 市販素材を使用した 50 % NiFe ではすぐれた角形ヒステリシス特性を得るためには、Mn 0.2 ~ 0.3 % 添加する必要がある。これは Mn 添加によって立方組織が再結晶組織として容易にあらわれ、かつ二次再結晶温度を高くするためである。極めて純度の高い素材を使用する

場合には、Mn を入れなくても角形性は得られるが、Mn 添加した方が有利である。

- (7) 約 50% NiFe に 3% 以内の Mo, Cr, Cu を添加することにより、固有抵抗が高くなり、かつ、約 1000℃ の急熱・急冷熱処理で B_r/B_s が 90% 以上のすぐれた角形ヒステリシス特性を得た。
- (8) 面心立方格子型の 36~100% NiFe を強冷間圧延して、適当に熱処理すると、立方組織が得られる。しかし、その磁性は各合金の結晶磁気異方性常数、磁歪常数の大小関係によってとなり、角形ヒステリシス特性を示すのは 45~50% NiFe のみであることを明らかにした。
- (9) 強冷間圧延した 36~50% NiFe を高温処理によって結晶粒の粗大化をおこさせ、磁性が改善されることを確かめ、とくに高抵抗で Ni 量の低い 36% NiFe で $H_c = 0.024$ oer の低損失特性を得た。

以上の結果、結晶異方性のパーマロイの磁氣的性質におよぼす物理的処理の影響を明らかにして、すぐれた角形ヒステリシス特性の 50 パーマロイ、電気抵抗の高い Mo, Cr, Cu を含む 50 パーマロイおよび結晶粒の粗大化を利用した低損失 36 パーマロイの試作条件を明らかにした。(以上第 3 章)

- (10) 3~7% SiFe はその素材が高純度および市販素材試料とも磁界中冷却するとヒステリシス・ループは角形となり、 μ_m は増大する。 μ_m は 6~7% SiFe で極大を示し、 $\mu_m = 200,000$ を得た。
- (11) SiFe を磁界中冷却したときに発生する単軸異方性エネルギーを縦および横磁界中冷却したときの磁化曲線の面積差から求めた。これは約 5% SiFe で極大に達して約 500 erg/cc であった。7% Si では 10℃/hr のおそい冷却速度で冷却したときには、このエネルギーは殆んど 0 になる。これらの結果は磁界冷却の機構が万向性規則配列の理論を支持している。
- (12) 磁界冷却した SiFe の角形ヒステリシスでは B_r は B_s の 60% 程度で、磁界冷却したパーマロイの場合と異なり、結晶粒の大きい無垢の鉄の場合と似ている。これは結晶磁気異方性エネルギーが大きく発生するエネルギーが小さいことに起因する。
- (13) 磁界冷却した SiFe の角形ヒステリシス・ループの下降曲線の磁化に遅れがあり、この磁化の変化速度が加える磁界の強さと直線関係のあることを認めた。そしてこの遅れは磁壁移動に伴う、うず電流効果によるものである。

以上の結果磁界中冷却による SiFe 合金の磁氣的性質が明らかとなり、併せて、単軸異方性エネルギーを決定して、磁界冷却の機構を究明することができた。(以上第 4 章)

- (14) 多結晶の高透磁率材料の共通な性質として、試料の厚みおよび結晶粒の大きさが小さくなる

ほど、保磁力，ヒステリシス損が大きくなり透磁率が低下する。また、ヒステリシス・ループが角形性のものはまる味を帯びてくる。そして磁性への影響は結晶粒の大きさが厚みより直接的であることを確めた。

(15) 磁性に対する結晶粒の大きさの影響は、結晶磁気異方性エネルギーの大きい程著しい。直線関係の認められた H_c と結晶粒の大きさの逆数との間の傾斜は結晶磁気異方性常数 K が大きいほど大きくなり、ほぼ \sqrt{K} に比例することを見出した。

(16) 磁性に対する結晶粒の大きさおよび試料厚みの影響はこれら幾何学的形状によって磁区構造がことなるためである。これについて考察を行い、実験結果に対して定性的な説明を与えた。以上の結果、高透磁率材料を薄くした場合の磁氣的性質を調べ、薄くなるに従い、磁性が低下することを明らかにし、その影響が結晶磁気異方性の大きいほど著しいことを確めた。(以上第5章)。

以上のごとく高透磁率金属磁性材料の物理的処理による磁氣的性質の関係を明らかにし、高性能の磁性材料の試作条件を確立することができた。これらの結果は電気および電子工業における磁性材料の発展に大きな寄与をなしつつあるものと考ええる。

謝

辞

本研究は昭和27年以来、昭和35年にわたる間電気試験所において研究した結果の総括である。終りにのぞみ、この間終始御教示を頂いた、京都大学名誉教授阿部清先生および京都大学教授清野武先生に感謝の意を表する。入所以来、御指導・御鞭達を賜った久野清前材料部長、黒田正材料部長、長島富雄金属材料課長および本研究実施に当って御協力・御支援を賜った材料部山本孝明技官、中村豊技官、芝田次男技官、後関暁一技官、中込隆技官、および片山利一技術員ならびに材料部各位に深く感謝を捧げるものである。本研究中、実習その他で電気試験所職員以外の方々に御協力頂いた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) R. M. Bozorth: Ferromagnetism, D. van Nostrand Corp. New York, (1951).
- 2) C. Kittel: Rev. Mod. Phys., 21, 541(1949).
- 3) R. Becker & W. Döring: Ferromagnetismus, Berlin (1939).
- 4) M. Kersten: Grundlagen einer Theorie der Ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft (1949).
- 5) M. Kersten: Zeit. angew. Phys., 7, 397 (1955).
- 6) L. Néel: Cahiers de Phys., 25, 21(1944); Annales Univ.Grenoble, 22, 299 (1946).
- 7) S. Dushman: Scientific Foundation of Vacuum Technique, John Wiley & Sons, New York (1949).
- 8) W. J. P. Rohn: J. of Inst. of Metals, 42, 203 (1929).
- 9) 長島, 山本, 服部他 : 電試彙報 17, 744 (1953).
- 10) G. W. Ziegler et al.: Rev. Scie. Inst., 22, 842 (1951).
- 11) R. A. Stauffer et al.: Ind. Eng. Chem., 40, 820(1948).
- 12) F. Brailsford: Magnetic Materials (1948).
- 13) F. Bitter: Introduction to Ferromagnetism (1937).
- 14) C. E. Richard et al.: P.I.E.E., 104(B), 343 (1957).
- 15) P. P. Cioffi: Phys. Rev., 39, 363 (1932).
- 16) 長島, 服部 : 金属学会講演概要 (昭 30 - 10)
- 17) Kanthal A. G.: Das Kanthal Handbuch(1958); Vacuumschmelze A. G.: Heizleiter Handbuch (1954).
- 18) O. L. Boothby & R.M.Bozorth: J.Appl. Phys., 18, 173 (1947).
- 19) 後関 他 : 金属学会講演概要 (昭和 30 - 10)
- 20) 長島, 服部 : 金属学会講演概要 (昭 28 - 4) ; 長島, 服部他 : 物理学会講演予稿集 (昭 28 - 12)
- 21) O. Dahl & J. Pfaffenberger: Zeit. f. Phys., 71, 93 (1931).
- 22) E. Both: Signal Corps Eng. Lab., Tech. Memo No. M-1091 (Sept. 1947); ibd Tech. Memo No. M-1137 (June 1948); N. L. Kuster: BIOS Final Report No. 408 & 682.

- 23) J. H. Crede & J.P. Martin: J. Appl. Phys., 20, 966 (1949);
H. H. Scholefield: J. Scie. Inst., 26, 207 (1949).
- 24) 山本, 広川 : 電試彙報, 20, 419 (昭30-6) .
- 25) S. Kaya: Zeit. f. Phys., 84, 705 (1933).
- 26) T. D. Yensen & N. A. Ziegler: Trans. Am. Soc. Metals, 23, 556 (1935).
- 27) W. E. Ruder: Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1120 (1934)
- 28) C. S. Barrett: Structure of Metals, McGraw-Hill, New York (1952)
- 29) W. G. Burgers & J. L. Snoek: Zeit. f. Metallk., 27, 158 (1935);
F. Pawlek; ibd. 27, 160, (1935); O. Dahl & F. Pawlek: ibd. 28, 230(1936).
- 30) 服部他 : 物理学会講演予稿集 (昭33-10) ; 服部 : 計測学会磁性材料委員会資料 MF45
(昭33-11) .
- 31) 池内 : オーム, 45, (8), 34 (昭33-6) .
- 32) R. Feldtkeller: Zeit. angew. Phys., 4, 23 (1952).
- 33) 山本 : 電試彙報, 24, 281, (昭35-4)
- 34) R. M. Bozorth & J. G. Walker: Phys. Rev., 89, 624 (1953).
- 35) O. Dahl: Zeit. f. Metallkde., 28, 133 (1936); S. Kaya: J. Fac. Sci.
Hokkaido Imp. Univ., 2, 29 (1938).
- 36) S. Kaya: Rev. Mod. Phys., 25, 49 (1953).
- 37) 長島, 服部 : 物理学会講演予稿集 (昭31-7)
- 38) G. A. Kelsal: Physics, 5, 169 (1934).
- 39) J. F. Dillinger & R. M. Bozorth: Physics, 6, 279 & 285 (1935);
S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Japan, 4, 298 (1948); L. Néel: Compt. Rend.,
225, 109, (1947); L. Néel: ibd. 237, 1613 (1953); S. Taniguchi & M. Yamamoto:
Scie. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A6, 330(1954); S. Chikazumi & T. Oomura
J. Phys. Soc. Japan, 10, 842 (1955).
- 40) 三原 : 磁気研究会講演 (昭20-11) ; 電気学会角形ヒステリシス系材料専門委
員会資料 № 42 (昭31) .
- 41) M. Goertz: J. Appl. Phys., 22, 964 (1951).
- 42) 高橋 : 物理学会講演予稿集 (昭32-4, 昭32-10) .
- 43) 長島, 山本, 中村 : 物理学会講演予稿集 (昭31-7) . ; 山本, 谷口, 青柳 : ibd.
(昭31-11) .

- 44) F. W. Glaser: J. of Metals, 8, 1290 (1956).
- 45) 長島, 服部他: 物理学会講演予稿集(昭31-7, 昭32-4, 昭32-10).
- 46) H. J. Williams, R. M. Bozorth & W. Shockley: Phys. Rev., 75, 155(1949).
- 47) H. J. Williams & M. Goertz: J. Appl. Phys., 23, 316.(1952).
- 48) J. L. Snoek: New Developments in Ferromagnetic Materials (Amsterdam, 1949); L. Néel: J. Phys. et Rad., 13, 249 (1952).
- 49) L. Néel: Rev. Mod. Phys., 25, 293 (1953).
- 50) H. J. Williams, W. Schockley & C. Kittel: Phys. Rev., 80, 1090(1950); K. H. Stewart: Proc. Phys. Soc., 63A, 761 (1950).
- 51) 長島, 服部: 物理学会講演予稿集(昭32-4); 服部: 計測学会磁性材料委員会資料 MF33 (昭32-12); 長島, 服部, 芝田: 物理学会講演予稿集(昭33-3).
- 52) J. E. Burke & D. Turnbull: Progress in Metal Physics, Vol. 3, 220 (Pergamon-Press, London, 1952).
- 53) M. F. Littman: J. Appl. Phys., 30, 213S (1959).
- 54) A. Mager: Annalen der Phys., 11, 15, (1952).
- 55) J. B. Goodenough: Phys. Rev., 95, 917 (1954).
- 56) L. J. Dijkstra: Relation of Properties to Microstructure, (American Society of Metals, Cleveland, Ohio, 1953).
- 57) M. Kersten: Z. f. angew. Phys., 7, 313 (1956); ibd. 8, 382 & 496 (1956).
- 58) F. Pawlek: Magnetische Werkstoffe (Berlin, 1952).
- 59) T. Nagashima: Berichte des Arbeitgemeinschaft Ferromagnetismus (Berlin, 1959).

正 誤 表

ページ	行 数	誤	正
17	下から 6行目	排気気	排気系
20	下から 4行目	(a)	(b)
25	上から 1行目	写真溶解	真空溶解
40	下から 13行目	少し	少く
"	" 3行目	Superalloy 素の	Superalloy
41	上から 2行目	Q0038	Q0038 <u>ae</u> 〔脱落〕
57	" 9行目	解明	鮮明
58	" 2行目	組織軸	繊維軸
"	" 9行目	かたつて	わたつて
66	下から 9行目	Q08	Q08 <u>ae</u> 〔脱落〕
"	" 5行目	に対し	に達し
81	上から 14行目	温度と上昇	温度の上昇
90	" 6行目	Ni-Ee	Ni- <u>Fe</u>
"	下から 2行目	Q024	Q024 <u>ae</u> 〔脱落〕
"	" 1行目	匹適	匹敵
103	" 14行目	磁界した	磁界冷却した〔脱落〕
111	下から 2行目	できす	できず